

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

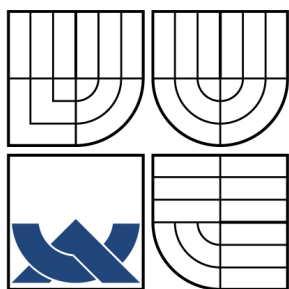
PLAZMATICKÉ POVRCHOVÉ ÚPRAVY SKLENĚNÝCH VLÁKEN NA
BÁZI ORGANOKŘEMIČITANŮ

DIPLOMOVÁ PRÁCE
DIPLOMA THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

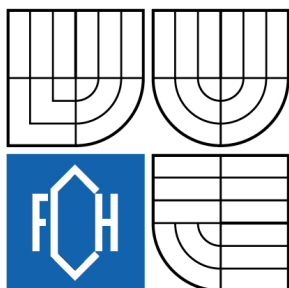
JAROMÍR VETEŠKA

BRNO 2008



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

PLAZMATICKÉ POVRCHOVÉ ÚPRAVY SKLENĚNÝCH VLÁKEN NA BÁZI ORGANOKŘEMIČITANŮ

PLASMA SURFACE MODIFICATION OF GLASS FIBERS ON A BASIS OF ORGANOSILICONES

DIPLOMOVÁ PRÁCE

DIPLOMA THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

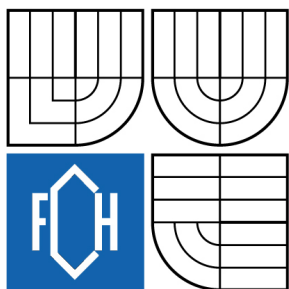
JAROMÍR VETEŠKA

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

prof. RNDr. VLADIMÍR ČECH, Ph.D.

BRNO 2008



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání diplomové práce

Číslo diplomové práce

FCH-DIP0205/2007

Akademický rok: **2007/2008**

Ústav

Ústav chemie materiálů

Student(ka)

Veteška Jaromír

Studijní program

Chemie a technologie materiálů (M2808)

Studijní obor

Chemie materiálů (2808T004)

Vedoucí diplomové práce

prof. RNDr. Vladimír Čech, Ph.D.

Konzultanti diplomové práce

Název diplomové práce:

Plazmatické povrchové úpravy skleněných vláken na bázi organokřemičitanů

Zadání diplomové práce:

Nalezené technologické postupy a optimalizované depoziční podmínky při použití plošných substrátů budou aplikovány při povrchových úpravách skleněných vláken s využitím prekurzorů na bázi organokřemičitanů.

Termín odevzdání diplomové práce: 16.5.2008

Diplomová práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu diplomové práce. Toto zadání je přílohou diplomové práce.

Jaromír Veteška
student(ka)

prof. RNDr. Vladimír Čech, Ph.D.
Vedoucí práce

Ředitel ústavu

V Brně, dne 1.9.2007

doc. Ing. Jaromír Havlica, CSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Tato práce je zaměřena na přípravu tenkých polymerních vrstev na skleněná vlákna připravených depozicí z plynné fáze v nízkoteplotním plazmatu (PE CVD) ze směsi tetravinylsilanu (TVS) a kyslíku. Tenká vrstva slouží jako mezivrstva mezi výztuží a polymerní maticí pro jejich lepší vzájemnou adhezi.

Depozice na plošné substráty sloužily k charakterizaci chemických vlastností tenkých vrstev a k optimalizaci depozičních podmínek, které by byly reprodukovatelné. Mikroskopické (AFM) a spektroskopické (FTIR, RBS, elipsometrie) metody byly užity k charakterizaci chemického složení, struktury, povrchové morfologie, mechanických a optických vlastností tenkých vrstev.

ABSTRACT

This thesis is aimed at preparation of thin plasma-polymerized films deposited on glass fibers by Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition (PE CVD) from a mixture of tetravinylsilane (TVS) and oxygen gas. Thin films may be used as interlayers to improve compatibility between the fiber reinforcement and the polymer matrix.

Thin films deposited on silicon wafers were used to characterize chemical properties of thin films and optimize deposition process with respect to reproducibility. Microscopic (AFM) and spectroscopic (FTIR, RBS, ellipsometry) techniques were used to characterize chemical composition, structure, surface morphology, mechanical and optical properties of thin films.

KLÍČOVÁ SLOVA

PE CVD, plazmová polymerace, tetravinylsilan, skleněná vlákna, tenké vrstvy, elipsometrie, FTIR, AFM, RBS

KEYWORDS

PE CVD, plasma polymerization, tetravinylsilane, glass fibres, thin films, ellipsometry, FTIR, AFM, RBS

VETEŠKA, J. Plazmatické povrchové úpravy skleněných vláken na bázi organokřemičitanů. Brno, 2008. 55 s. Diplomová práce na Fakultě chemické Vysokého učení technického v Brně, Ústavu chemie materiálů. Vedoucí diplomové práce prof. RNDr. Vladimír Čech, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....
podpis studenta

Poděkování:

Děkuji vedoucímu mé diplomové práce prof. RNDr. Vladimíru Čechovi Ph.D. za zájem, připomínky a čas, který věnoval mé práci. Dále děkuji Mgr. Janu Studýnkovi za pomoc při přípravě vrstev a za řešení technologických problémů. Velmi děkuji také Ing. Boženě Čechalové za elipsometrické měření a Pavlu Janečkovi, který charakterizoval přilnavost upravených skleněných vláken k polymerní matici. Největší dík však patří mým rodičům, kteří mě po celou dobu studia plně podporovali.

OBSAH

1 Úvod.....	7
2 Teoretická část	8
2.1 Polymerace v nízkoteplotním plazmatu	8
2.1.1 Plazma	8
2.1.2 Vakuum	8
2.1.3 Polymerační mechanismus	10
2.1.4 Technologické zařízení (generace plazmatu)	12
2.2 Charakterizace tenkých vrstev plazmových polymerů.....	13
2.2.1 Měření tloušťky	13
2.2.2 Infračervená spektroskopie FTIR	14
2.2.3 Rutherfordův zpětný rozptyl (RBS) a detekce odražených atomů (ERDA)	15
2.2.4 Mikroskopie atomárních sil (AFM)	17
2.3 Kompozity	19
2.3.1 Polymerní kompozity	19
2.3.2 Vláknové výztuže	19
2.3.3 Matrice	21
2.3.4 Mezivrstva.....	22
3 Experimentální část	24
3.1 Experimentální uspořádání aparatury.....	24
3.1.1 Aparatura	24
3.1.1 Čerpací systém	26
3.1.2 Dávkování pracovních plynů a monomeru	28
3.1.3 Generace plazmatu	28
3.2 Příprava tenkých vrstev plazmových polymerů.....	29
3.2.1 Monomer	29
3.2.2 Substráty	29
3.2.3 Kontrola čistoty aparatury hmotnostním spektrometrem	30
3.2.4 Postup při depozici tenkých polymerních vrstev	31
3.3 Charakterizace tenkých vrstev plazmových polymerů.....	32
3.3.1 Elipsometrie	32
3.3.2 Infračervená spektroskopie.....	33
3.3.3 Rutherfordův zpětný rozptyl	34
3.3.4 Mikroskopie atomárních sil.....	34

4	Výsledky a diskuze	36
4.1	Charakterizace plazmových polymerů z plošných substrátů	36
4.1.1	Elipsometrie	36
4.1.2	Mikroskopie atomárních sil (AFM)	37
4.1.3	Rutherfordův zpětný rozptyl (RBS)	39
4.1.4	Infračervená spektroskopie (FTIR)	42
4.2	Depozice tenké vrstvy na svazky skleněných vláken.....	44
4.2.1	Neupravená skleněná vlákna	45
4.2.2	Plazmaticky upravená vlákna – série 1	46
4.2.3	Plazmaticky upravená vlákna – série 2	47
4.2.4	Plazmaticky upravená vlákna – série 3	48
4.2.5	Plazmaticky upravená vlákna – série 4	49
4.2.6	Plazmaticky upravená vlákna – série 5	51
5	Závěr	52
	Seznam použitých zdrojů	53
	Seznam použitých zkratk	55

1 ÚVOD

Skleněná vlákna jsou používána ke konstrukci vláknových kompozitů o vysoké kvalitě s vysokými nároky na mechanické a tepelné vlastnosti. V případě dokonalé adheze mezi skleněnými vlákny a matricí (polymerem) nesou veškerá napětí dlouhé svazky skleněných vláken, proto je vliv mezivrstvy (mezifáze) na mechanické vlastnosti kompozitu zcela zásadní. Povrchově neupravená vlákna vykazují většinou špatnou adhezi k matrici a proto je snaha připravit tenkou vrstvu na povrchu skleněných vláken, která by měla dobrou přilnavost jak k matici tak i k vláknům.

Jedna z možností jak tuto požadovanou vrstvu s definovanými vlastnostmi získat je plazmochemická depozice z plynné fáze (Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition – PE CVD). Vrstvy připravené z PE CVD na plošné křemíkové substráty posloužily k charakterizaci vrstev pomocí různých analytických metod (FTIR, RBS, AFM, elipsometrie) a k optimalizaci technologie při depozičních procesech. Charakterizované vrstvy byly poté deponovány na svazky skleněných vláken. U takto ošetřených svazků se testovala adheze k polymerní matici. Cílem práce bylo povrchově upravit svazky skleněných vláken nanesením vrstvy plazmového polymeru s definovanými vlastnostmi. Zajímala nás rovněž mechanická odezva polymerního kompozitu vyztuženého upravenými vlákny.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Polymerace v nízkoteplotním plazmatu

2.1.1 Plazma

Plazma [1] je soubor nabitých i neutrálních částic v různých kvantových stavech, o kterém platí, že jeho prostorový náboj je přibližně roven nule (tuto vlastnost označujeme jako kvazineutralita). Částicemi se v této definici rozumí nejen elementární částice, jako jsou např. elektrony, ale také ionty, neutrální atomy, molekuly.

Podle teploty se rozlišují dva druhy plazmatu. Je to vysokoteplotní a nízkoteplotní plazma. Vysokoteplotní plazma má střední energii nabitých částic větší než 100 eV, což odpovídá řádově 10^7 K. Vyskytuje se ve hvězdách a při experimentech s řízenou termonukleární syntézou. Nízkoteplotní plazma se vyskytuje např. v zářivkách a výbojkách, také v elektrickém oblouku.

Dále rozlišujeme plazma izotermické (Tab. 1), pro které platí, že všechny typy částic mají stejnou teplotu, a neizotermické, ve kterém teplota elektronů převažuje nad teplotou ostatních typů částic. Vznik jednoho nebo druhého druhu závisí především na způsobu, jakým byla plazmatu dodávána energie. Izotermičita bývá obvykle spojena s vysokou teplotou plazmatu, není to ale podmínkou. Platí však, že neizotermické plazma v přírodě samovolně zaniká, musí se tedy udržovat uměle.

Tab. 1: rozdělení plazmatu podle teploty [2]

Nízkoteplotní plazma		Vysokoteplotní plazma
Izotermní plazma	Neizotermní plazma	$T_i \approx T_e > 10^7$ K
$T_e \approx T_i \approx T_g < 2 \times 10^4$ K	$T_i \approx T_g \approx 300$ K	
Plazma při normálním tlaku	$T_i \gg T_e < 10^5$ K	
	Nízkotlaký doutnavý výboj	Fúzní plazma

2.1.2 Vakuum

Pojem vakuum je ideálně prázdný prostor, v němž je tlak nižší než atmosférický. Rozlišuje se technické vakuum, předvakuum, vysoké vakuum, vysoké vakuum a ultravakuum (Tab. 2). K dosažení vakua slouží různé typy vývěv jako rotační olejové, difúzní, turbomolekulární, (molekulární), kryogenní a jiné vývěvy.

Tab. 2: rozdělení vakua [2]

Vakuum	Technické	Předvakuum	Vysoké	Velmi vysoké	Ultravakuum
Tlak [Pa]	$10^4 - 10^3$	$10^2 - 10^{-1}$	$10^{-2} - 10^{-5}$	$10^{-6} - 10^{-9}$	$10^{-10} - 10^{-13}$

Rotační olejová vývěva

Rotační olejovou vývěvou získáváme nízké tlaky ve vakuových systémech až k hodnotám 10^{-1} Pa, v níž olejová náplň maže a utěsňuje dotykové plochy mezi rotorem a statorem. Pracovní princip rotační vývěvy spočívá v periodickém zvětšování a zmenšování pracovního prostoru při němž se periodicky mění i tlak. Rotační vývěva je lopatková (čerpající změnou pracovního objemu mezi válcovou skříní, excentricky uloženým rotorem a výsuvnými lopatkami) nebo s kroužicím (kolujícím) pístem (pracovní objem je vytvořen mezi skříní, kroužicím pístem a výkyvně uloženou výsuvnou přepážkou). Výstup tlakového vzduchu do atmosféry z místa nejmenšího pracovního objemu při otáčení rotoru je opatřen výstupním samočinným ventilem. Čerpací rychlost rotační vývěvy je $1 - 100 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ [3].

Difúzní vývěva

Difúzní vývěva se používá jako druhý stupeň čerpací soustavy, protože ke své činnosti potřebuje tlak o jednotkách Pascalu. Tato vývěva pracuje na principu strhávání molekul proudem olejových par prýstící velkou rychlostí ve směru čerpání z trysek ohříváče oleje. Olej po dopadu na chlazené stěny vývěvy kondenzuje a stéká opět do ohříváče. Difúzní vývěvy mají pro nařez účely již uspokojivý mezní tlak zhruba $10-5$ Pa. a dostatečně velkou čerpací rychlost. Nevýhodou je stejně jako u rotační vývěvy přítomnost olejových par, což lze odstranit zařazením vymrazovacího členu mezi recipient a vývěvou [4].

Molekulární vývěva

Zařízení pro čerpání plynu z prostoru nízkého tlaku. Předběžně zředěný plyn (tj. o nízkém tlaku vytvořeném obvykle olejovou rotační vývěvou) je strháván rychle se otáčejícím rotorem, který udílí jeho molekulám impuls ve směru čerpání. Pochod probíhá v úzké štěrbině mezi statorem a hladkým rotorem nebo v mezerách mezi statorovými a rotorovými lopatkami [3].

Turbomolekulární vývěva

Tato vývěva pracuje při vyšším vakuu (tlak 1 Pa a menší), kdy plyn už nečerpáme jako celek ale jako jednotlivé molekuly plynu. Princip funkce této vývěvy je ten, že na statoru a rotoru jsou lopatky natočené tak, aby odrážely molekuly ve směru čerpání plynu. Při otáčení rotoru odráží lopatky rotoru molekuly ve směru od sacího k výfukovému hrdlu a ve směru otáčení rotoru. Pohyb molekul ve směru otáčení rotoru způsobí, že molekuly při dopadu na statorovou lopatku se opět odrazí směrem k výfuku. Rychlost otáček rotoru je asi $50\,000$ ot/min [3].

Kryogenní vývěvy

Patří mezi sorpční vývěvy. Dělí se na kryokondenzační a kryosorpční. Používají se na čerpání plynu, tj. účinek adsorpčních sil, které existují na povrchu téměř každého tuhého materiálu. Jejich účinek zůstává ve vazbě několika desítek až stovek makromolekulárních vrstev okolních plynů. Tyto síly jsou nenasytitelné, mají však krátký dosah, takže čerpací efektivita běžných technických tvarů je omezená (trubky, nádoby) [3].

Aby se adsorpční účinek zvýšil, je možné použít speciální materiály, pórovité s velkým poměrem mezipórové plochy na jednotku váhy. Čerpací kapacita takového uspořádání

velmi stoupne. Jako pórovité adsorbáty se ve vakuové technice používají aktivní uhlí, silikagel, oxid hlinitý, ale především tzv. zeolity (hydratované aluminosilikáty). Sorpční efekt probíhá přes kapilární a štěrbinovité útvary, tedy velmi pomalu. Hovoříme o čerpací rychlosti. Čerpací adsorpční efekt se nasycuje, čerpací schopnost s časem klesá. Sorpční schopnost velmi závisí od tlaku [3].

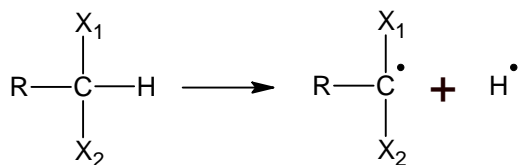
2.1.3 Polymerační mechanismus

Polymerace v plazmatu je proces, při kterém vzniká tenká vrstva na povrchu substrátu. V tomto procesu probíhá růst z nízkomolekulárních molekul (monomerů) na vysokomolekulární molekuly (polymery) pomocí plazmové energie. Proces vytváření tenké vrstvy začíná chemickou aktivací molekul monomeru nepružnou srážkou s elektronem. Vzniklé radikály jsou transportovány na povrch substrátu, kde chemicky reagují za tvorby rostoucího polymerního filmu [5].

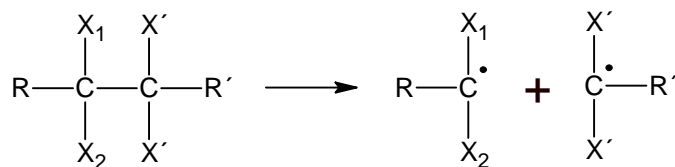
Z chemického hlediska je plazmová polymerace rozdílná od konvenční polymerace, která je založena na molekulárních procesech, při kterých roste velikost molekul. U plazmové polymerace je růst vrstvy způsoben atomárními procesy, kde základní reakce jsou fragmentace molekul monomeru, vytváření aktivních míst (radikálů), a rekombinace aktivovaných fragmentů [5].

Jak se budou molekuly fragmentovat na malé aktivované části závisí na energetické úrovni plazmatu a na charakteru původních molekul. Toto je důvod proč plazmové polymery mají rozdílné chemické složení, i když plazmová polymerace probíhá za rozdílných podmínek (rychlost toku monomeru, výkon generátoru, tlak v reakční komoře), i v případě, že jsou použity stejné výchozí molekuly pro plazmovou polymeraci [5].

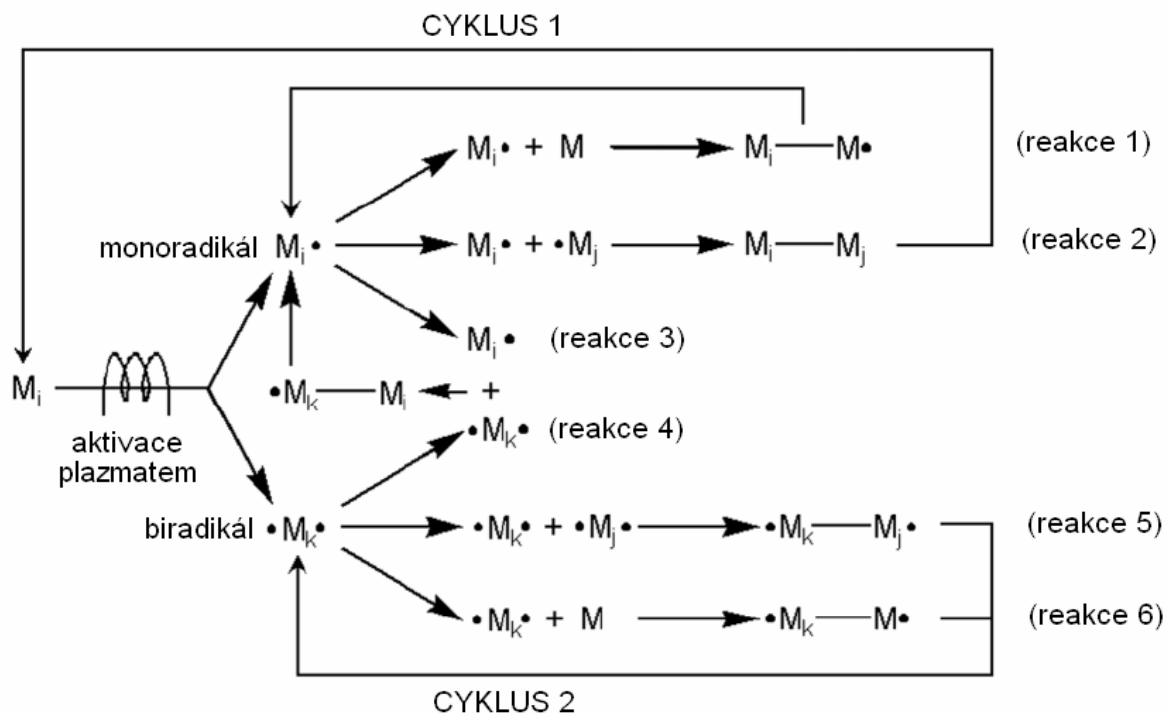
Fragmentace molekul v plazmatu je reprezentována dvěma typy reakce: eliminace vodíkového atomu (Obr. 1) a rozštěpením uhlíkové vazby (Obr. 2). Eliminace vodíku je považována za častější reakci v procesech plazmové polymerace [5].



Obr. 1: *eliminace vodíku*



Obr. 2: *rozštěpení uhlíkové vazby*



Obr. 3: reakční mechanismus bicyckické plazmové polymerace [6]

Mechanismus plazmové polymerace podle H. Yasudy je znázorněn na obrázku 3, kde M_x představuje neutrální částice (molekuly monomeru nebo neutrální produkty disociace). Částice, které jsou označovány M , jsou monofunkční reaktivní částice podílející se na vytváření kovalentních vazeb. Částice označovány $\bullet M$ jsou bifunkční částice. Indexy i , j a k značí rozdílné velikosti částic. Tyto aktivované částice jsou značeny symbolem pro radikály a značí počet aktivních míst (nemusí se však jednat pouze o aktivní místa radikálů, ale také iontů vznikajících ionizací). Částice M_i se aduje k neutrální molekule za vzniku nového aktivního místa $M_i - M$. (reakce 1), částice M_i se rekombinuje s částicí M_j a vytváří tak neutrální molekulu $M_i - M_j$ (reakce 2), rekombinací s bifunkční částicí $\bullet M_k$ vzniká reaktivní částice $M_i - M_k \bullet$. (reakce 3). Bifunkční částice $\bullet M_k$ se aduje k neutrální molekule za vzniku nové bifunkční částice $\bullet M_k - M$. (reakce 4), bifunkční částice $\bullet M_k$ se rekombinuje s bifunkční částicí $\bullet M_j$ za tvorby nové bifunkční částice $\bullet M_k - M_j$. (reakce 5). Nová neutrální molekula $M_i - M_j$ je opět plazmatem aktivována za tvorby monofunkčních nebo bifunkčních částic. Tento průběh je označován za cyklus 1. Monofunkční částice $M_j - M_k$ a bifunkční částice $\bullet M_k - M_j$ dále rekombinují a vytváří větší molekuly. Tento průběh reakcí je v obrázku označen jako cyklus 2 [7].

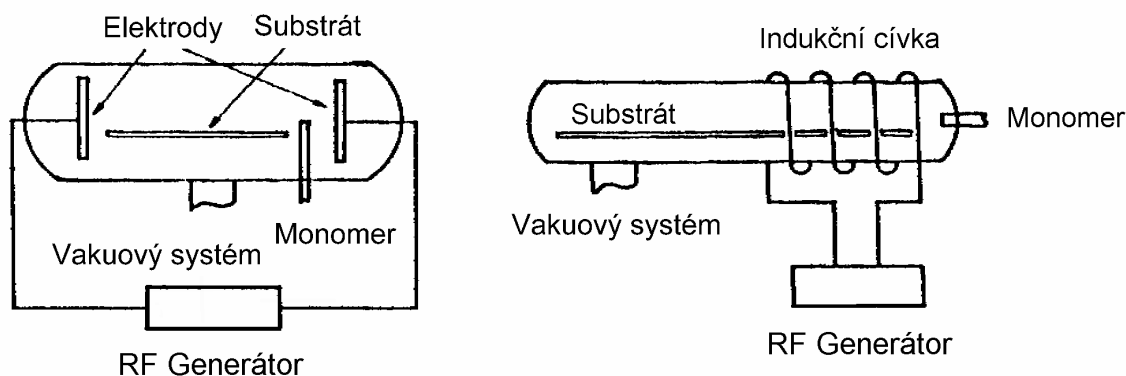
2.1.4 Technologické zařízení (generace plazmatu)

Pro dosažení plasmatického stavu atomů a molekul, musí být ionizační energie přiváděna k atomům a molekulám z externího energetického zdroje. Dále, stav plazmatu není udržitelný v atmosferickém tlaku, ale jen v nízkých tlacích. Pro generaci plazmatu musíme mít energetický zdroj pro ionizaci, vakuový systém pro udržení plasmatického stavu a reakční komoru [5].

Z praktických důvodů se jako zdroj energie pro ionizaci atomů a molekul používá elektrická energie. Pro generaci nízkoteplotního plazmatu při nízkých tlacích se využívá stejnosměrných proudů (DC), střídavých proudů (AC) s frekvencemi 10-20 kHz (audio frekvence), 13,53 MHz (radio frekvence – RF) nebo 2,45 GHz (mikrovlnné frekvence). Elektrická energie je dodávána k atomům a molekulám v reakční komoře z páru elektrod u kapacitně vázaného systému. U indukčně vázaného plazmatu je možné používat elektrické generátory s vysokou frekvencí více jak 1 MHz [5].

Jako vakuový systém se často používá kombinace olejové rotační vývěvy s difúzní vývěvou. Zbylý plyn (např. vzduch, voda) adsorbovaný na stěnách reakční komory hraje důležitou roli v chemické reakci působící na povrchu ozářeným plazmatem.

Návrh reakční komory může být upraven pro potřebu manipulace se substrátem, který má být ozářen plazmatem. Používané typy reakčních komor jsou zvonové reaktory a trubice vyrobené ze skla nebo z nerez oceli. Zvonový typ komory je vhodný pro robustní substráty a trubicový typ komory je lepší pro dlouhé substráty jako např. vlákna [5].



Obr. 4: reakční komory s kapacitně a indukčně vázaným plazmatem [5]

2.2 Charakterizace tenkých vrstev plazmových polymerů

2.2.1 Měření tloušťky

Existuje celá řada metod stanovení tloušťky tenkých vrstev. Z pohledu charakterizace tenkých polymerních filmů je důležitým kritériem, je-li použitá charakterizační metoda destruktivní, či přichází-li do kontaktu s povrchem zkoumaného vzorku. Pokud povrch vzorku kontaminujeme či poškodíme, nemůžeme vzorek použít pro další analýzy. Mezi tyto metody řadíme např. metody, které vyžadují pokovení povrchu vzorku. Dále můžeme metody rozdělit dle jejich principu. Dalším kritériem pro výběr metody je získání dalších informací (prvkové složení vrstvy, optické vlastnosti atd.) o vrstvě. Výběr vhodné charakterizační metody je kompromisem mezi přesností, dostupností metody a množstvím charakterizovaných vzorků.

Měření tloušťky profilometrem

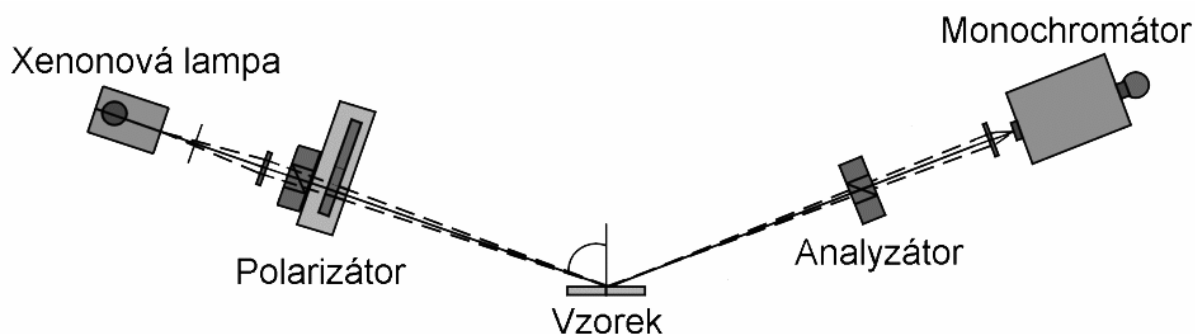
Hrot profilometru kopíruje povrch vzorku, do kterého je nejprve definovaně vytvořena rýha, která dosahuje až na substrát. Profil je při průchodu hrotu zaznamenán pomocí x-y zapisovače a ze záznamu se graficky vyhodnotí tloušťka vrstvy. Ta se může pohybovat od jednotek nm po jednotky μm .

Měření tloušťky pomocí Interferenčního mikroskopu a Tolanského metody

Jsou založeny na interakci koherentních vln za vzniku interferenčního jevu. Slouží ke zjištění indexu lomu. Tloušťku lze měřit pomocí interferenčních barev, interferenčních proužků stejné tloušťky nebo interferenčním mikroskopem (tloušťka je počítána z posunutí interferenčních proužků na stupni tvořeném tenkou vrstvou a bez tenké vrstvy; tzv. Tolanského metoda). Na vzorky s malou reflektancí (tenká vrstva plazmového polymeru) je nezbytné nanést (napařením) na povrch vzorku reflexní vrstvu, pro tenké polymerní vrstvy jsou tyto metody destruktivní.

Měření tloušťky elipsometricky

Elipsometrie je nedestruktivní optická metoda určená k analýze tenkých vrstev. Lze pomocí ní studovat tloušťku vrstvy, její optické parametry (index lomu, koeficient absorpce), šířku zakázaného pásu a v jistých případech je dokonce možno sledovat drsnost povrchu. Ve srovnání s ostatními optickými metodami má relativně jednoduché experimentální uspořádání (obr. 5), je možno měřit přímo, bez nutnosti provádět referenční měření a jde o metodu velmi přesnou. Elipsometrická měření je možné provádět dvěma základními způsoby. Může se měřit ve světle odraženém, nebo ve světle přímo prošlém systémem. Měří se polarizační stav polarizovaného světla prošlého, resp. odraženého vzhledem k polarizačnímu stavu polarizovaného světla, vstupujícího do systému [8].

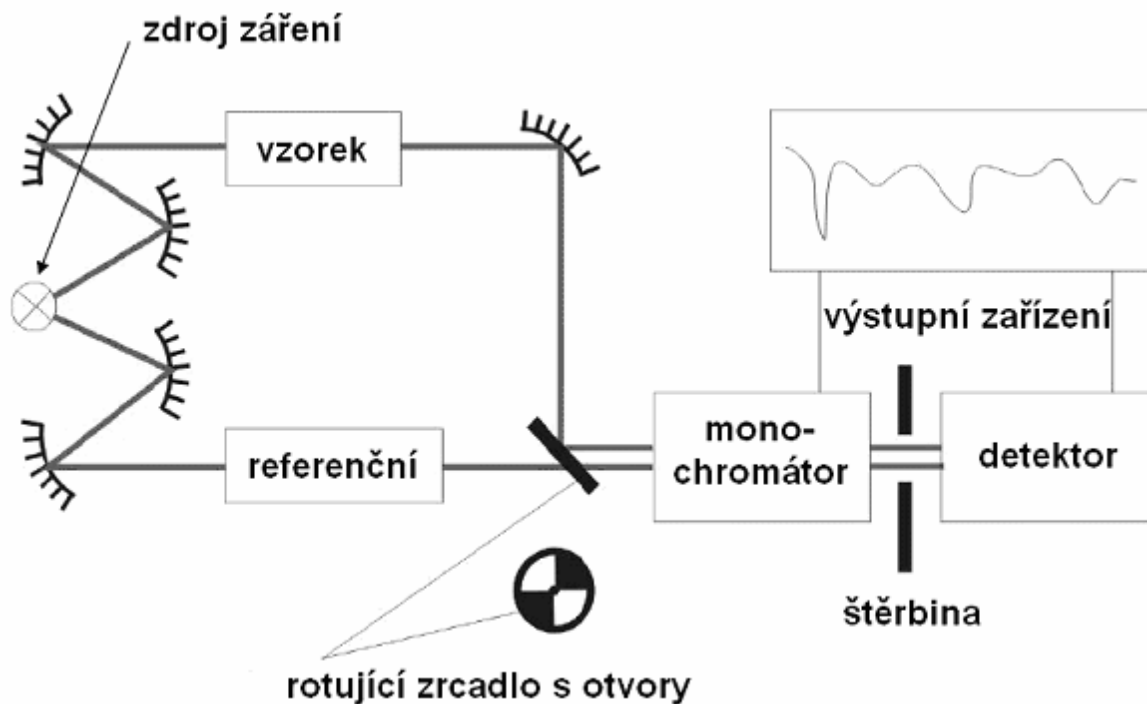


obr. 5: schéma elipsometru

2.2.2 Infračervená spektroskopie FTIR

Principem metody je absorpce infračerveného záření při průchodu vzorkem, při níž dochází ke změnám rotačně vibračních energetických stavů molekuly v závislosti na změnách dipólového momentu molekuly. Analytickým výstupem je infračervené spektrum, které je grafickým zobrazením funkční závislosti energie, většinou vyjádřené v procentech transmittance (T) nebo jednotkách absorbance (A) na vlnové délce dopadajícího záření. Transmittance (propustnost) je definována jako poměr intenzity záření, které prošlo vzorkem (I), k intenzitě záření vycházejícího ze zdroje (I_0). Absorbance je definována jako dekadický logaritmus $1/T$. Závislost energie na vlnové délce je logaritmická, proto se používá vlnočeta, který je definován jako převrácená hodnota vlnové délky a tedy uvedená závislost energie na vlnočtu bude funkcí lineární [9].

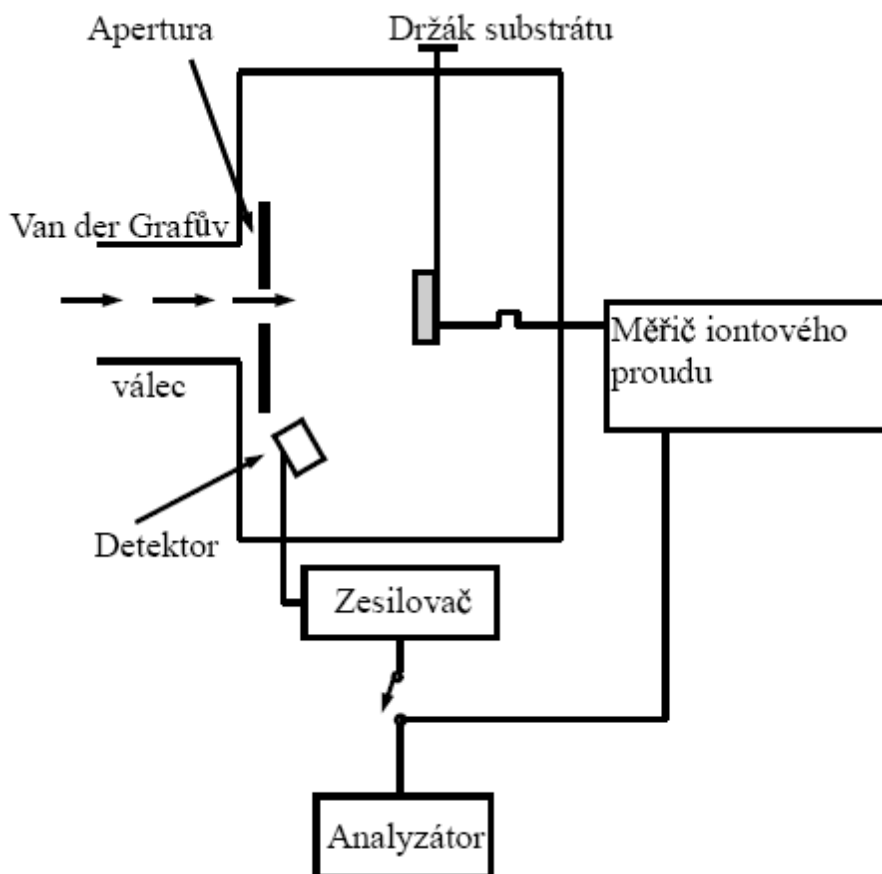
Absorpční pásy mající vrcholy v intervalu $4000 - 1500 \text{ cm}^{-1}$ jsou vhodné pro identifikaci funkčních skupin (např. $-\text{OH}$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{N}-\text{H}$, CH_3 aj.). Pásy v oblasti $1500 - 400 \text{ cm}^{-1}$ jsou nazývané oblastí „otisku palce“ (fingerprint region). Pomocí „Search programů“ a digitalizovaných knihoven infračervených spekter je možno identifikovat neznámou analyzovanou látku. V současné době se objevují software, které umožňují simulovat infračervené spektrum organických molekul [9].



Obr. 6: schéma dvoupaprskového infračerveného spektrometru

2.2.3 Rutherfordův zpětný rozptyl (RBS) a detekce odražených atomů (ERDA)

Metoda RBS (zkratka anglického Rutherford Back-Scattering) je nedestruktivní analytická technika, která je hojně využívána pro studium tenkých (řádově nm) vrstev až po multivrstevnaté systémy o tloušťce desítek mikrometru. RBS využívá pružného rozptylu energetických iontů (desetiny až desítky MeV) na jádrech atomů. Energie odražených částic, která se řídí zákonem zachování energie a impulsu, nese informaci o hmotě rozptylujícího jádra. Pokud k odrazu nedojde na povrchu vzorku, dochází k dalším ztrátám energie při míjení jednotlivých atomů. Tím je dána informace o poloze rozptylujících atomů. Rozdělit tyto dvě informace skryté v energetickém spektru odražených částic je úkolem vyhodnocovacích programů a děje se postupným srovnáváním simulovaného a změřeného spektra. RBS spektrum je vlastně superposicí informací o hloubkových profilech všech přítomných prvků. Iont projektil se odráží od těžších jader s větší energií, přičemž se energetický rozdíl pro sousední prvky s rostoucí hmotou snižuje. Účinný průřez je úměrný druhé mocnině atomového čísla a množství odražených iontů odpovídá počtu atomů [10, 11].

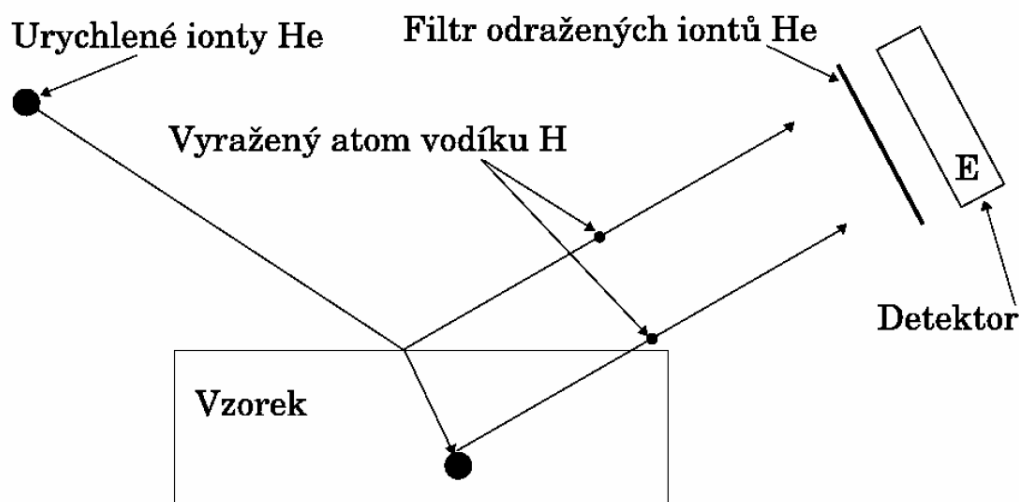


Obr. 7: schéma zařízení pro měření RBS

Detekce odražených atomů ERDA

Detekce, resp. analýza lehkých prvků metodou RBS je obtížná vzhledem k nízkým účinným průřezům elastického rozptylu a často i proto, že příslušný analytický signál leží na vysokém pozadí vzniklém rozptylem částic na těžších prvcích. V případě, kdy částice mají větší hmotnost než atomy látky, k jejich rozptylu do velkých úhlů nedochází vůbec a analýza standardním postupem není možná. V takovém případě lze s výhodou použít metodu ERDA (Elastic recoil detection analysis), která je založena na registraci a energetické analýze atomů vyražených dopadajícími částicemi z analyzované látky. Metoda ERDA je tedy postupem inverzním k běžné metodě RBS. Princip detekce atomů vodíku v nejjednodušší variantě metody ERDA je znázorněn na obr. 7. Na vzorek dopadají monoenergetické částice α pod malým úhlem (zpravidla $<15^\circ$) vzhledem k povrchu. Při jejich elastickém rozptylu dochází k vyražení lehčích atomů vodíku ze vzorku. Tyto vyražené atomy pak mohou být registrovány a energeticky analyzovány běžným polovodičovým detektorem. Pro částice α s energií 2 MeV a při laboratorním úhlu rozptylu 10° je energie atomů vodíku vyražených z povrchu vzorku zhruba 1,2 MeV. Atomy vyražené z vrstev pod povrchem vzorku jsou pak registrovány s energií sníženou o energetické ztráty dopadajících částic α atomů vyražených z materiálu vzorku. Z tvaru energetického spektra vyražených atomů lze podobným způsobem jako u

metody RBS zjistit hloubkový koncentrační profil vodíku. Pro potlačení vysokého pozadí způsobeného částicemi α rozptýlenými na vzorku do malých úhlů se využívá skutečnosti, že lineární brzdná schopnost pro částice α je mnohem vyšší než pro vyražené ionty vodíku (protony). Před detektor proto stačí umístit tenkou fólii (např. 10 μm Al), ve které se částice α absorbují. Při využití těžších iontů lze metodou ERDA analyzovat i prvky těžší než vodík [11].



Obr. 8: schéma uspořádání ERDA [11]

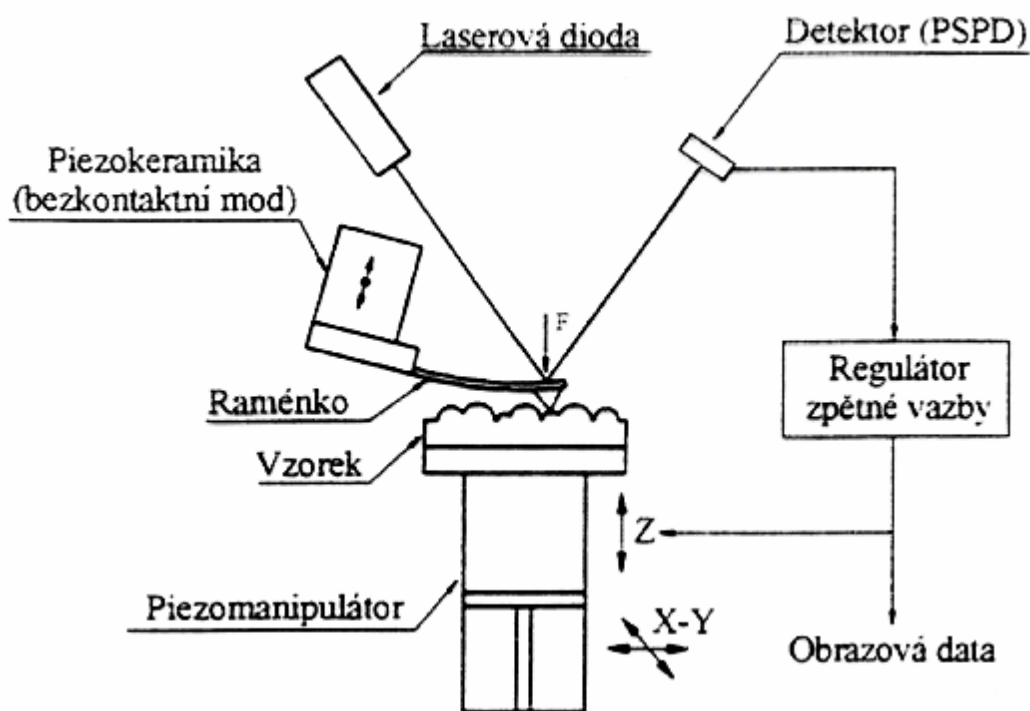
2.2.4 Mikroskopie atomárních sil (AFM)

Mikroskopie atomárních sil je založena na měření síly působící mezi hrotem a vzorkem. Ostrý hrot je umístěn na konci pružného raménka s velmi malou tuhostí ($\approx 1 \text{ N/m}$), menší než je tuhost meziatomových vazeb. Působící síly pružně deformují raménko a při znalosti tuhosti k_r raménka je velikost síly F dána výchylkou Δz konce raménka podle vztahu $F = k_r \Delta z$. Při tzv. kontaktním módu působí na hrot v blízkosti povrchu repulsivní síla (mezi atomy hrotu a zkoumaného povrchu) a při rastrování jsou pak snímány buď výchylky raménka, nebo se vychylováním vzorku dostavuje konstantní prohnutí raménka, a tedy i konstantní odpudivá síla mezi hrotem a vzorkem. Mikroskop může pracovat buď v kontaktním módu (repulsivní síly řádu $10^{-8} - 10^{-9} \text{ N}$), nebo v módu přitažlivých sil (non-contact mode), kdy je měřeno působení malých van der Waalových ($\approx 10^{-11} \text{ N}$), magnetických nebo elektrostatických sil [11].

V kontaktním režimu udržuje AFM hrot jemný „mechanický kontakt“ se vzorkem. Kontaktní síly způsobují výchylky raménka, které korespondují se změnami topografie povrchu vzorku, kde se vzájemně ruší přitažlivá van der Waalova síla se silou

elektrostatickou mezi elektrony , což je několik desetin nanometru. Kromě odpudivé síly působí v průběhu kontaktního režimu AFM další dvě síly: síla kapilární (vlivem povrchového napětí), uplatňující se v tenkých vrstvách kapaliny a síla vytvářející se v raménku samotném. Velikost výsledné síly hrotu na vzorek kolísá od 10^{-8} N do obvyklejších operačních mezí 10^{-7} až 10^{-6} N. Kontaktní režim lze provozovat ve dvou modifikací: s konstantní výškou, při němž je udržována určená hodnota výšky z_0 a měří se výchylka raménka, nebo s konstantní silou, kdy se udržuje konstantní ohnutí raménka a posunuje se vzorkem ve směru osy z. [4]

V módu přitažlivých sil (non-contact mode) pracuje AFM s větší vzdáleností raménka od povrchu, a tak může měřit přitažlivé síly mezi hrotem a povrchem. V typickém uspořádání je pružné raménko rozkmitáváno piezoelementem na rezonanční frekvenci (typicky 50 kHz). Při přiblížení k povrchu se vlivem změny přitažlivých sil mění tuhost vazby raménka k povrchu a tím i jeho rezonanční frekvence. Tato změna je detekována a využita ve zpětné vazbě. Rozlišení AFM v tomto modu je několik nanometrů jak v laterálním tak vertikálním směru [11, 12].



Obr. 9: schématický nákres mikroskopu AFM [13]

2.3 Kompozity

2.3.1 Polymerní kompozity

Polymerní vláknové kompozity jsou vytvářeny promyšleným prostorovým uspořádáním vyztužujících vláken spojených pryskyřičným pojivem. Úkolem pojiva je jednak chránit výztuž před mechanickým či chemickým poškozením, udržovat ji v požadovaném směru vůči namáhání a umožnit přenos vnějších napětí do výztuže. Nositelem pevnosti a tuhosti kompozitu jsou vyztužující vlákna a pryskyřice k ní, zvláště u dlouhoválnových kompozitů, výrazně nepřispívá. Principem vlastního vláknového vyztužení je skutečnost, že vyztužující vlákna, mající o jeden až dva řády vyšší pevnost a tuhost ve srovnání s pojivem, se při vnějším namáhání deformují méně než polymer. Dochází tak ke vzniku smykových sil na rozhraní vlákno/polymer, které v případě adheze mezi oběma komponentami umožňují přenos veškerého napětí z nepevné matrice do vláken. Ta jsou schopna, překročí-li jejich délka jistou kritickou délku (obvykle minimálně 100x průměr), nést veškerá napětí působící na kompozitní dílec, takže nepevné ale deformovatelné pojivo je prakticky bez napětí [14].

2.3.2 Vláknové výztuže

Nejčastěji používanou výztuží v kompozitech vyráběných tažením i jinými technikami jsou skleněná vlákna. Průmyslově vyráběná skleněná vlákna, jejichž průměr je v rozmezí 5-20 μm (nejčastěji 12-15 μm), tvoří v kompozitech součást nesoucí zatížení a dodávají kompozitu tuhost a pevnost (proto termín „výztuž“). Přes velmi dobré mechanické vlastnosti a nízkou cenu mají skleněná vlákna i některé nedostatky, jako je relativně nízký modul pružnosti (72 GPa u E-skla a 85 GPa u S2-skla) a navíc jsou poměrně křehká, což znesnadňuje manipulaci a některé aplikace (balistická ochrana). Na konci 70. let se začala objevovat i další vlákna, která mají vysoký modul pružnosti v tahu (120-190 GPa) a navíc nejsou křehká. Mezi tato vlákna patří aramidová vlákna (aromatické polyamidy komerčně nazývané KEVLAR) a vlákna z UHMW PE (polyetylenová vlákna, komerčně nazývaná DYNEEMA v Evropě (firma DSM) a SPECTRA v USA (firma Allied Signal)) [14].

Skleněná vlákna

Nejběžnější skleněná vlákna se ve světě vyrábějí především z bezalkalické skloviny (do 1 % alkálií), označované jako sklo E. Základem E skla je soustava oxidů $\text{SiO}_2\text{.Al}_2\text{O}_3\text{.CaO.MgO.B}_2\text{O}_3$. Vlákna jsou vyráběna kontinuální technologií, tzn. na jednom konci pece se sází sklářský kmen a na druhém se z platinových vaniček vytahuje vlákno. Toto vlákno má průměr nejčastěji od 3,5 do 20 μm . Vytažený pramenec vláken se navíjí na buben [14].

Dalším typem skloviny je typ S (vojenské účely) a jeho komerční verze S2 (Owens-Corning, USA) či R (Vetrotex, Francie), jehož základem je soustava $\text{SiO}_2\text{.Al}_2\text{O}_3\text{.MgO}$. Toto sklo má vyšší pevnost v tahu a vyšší modul pružnosti ve srovnání s E-sklem. Pevnost v tahu je vyšší o 33% modul pružnosti o 12%. Tato vlákna se používají se v letecké a raketové technice, největšího využití dosahují pro konstrukci listů rotorů helikoptér (Sikorski, UTC). Jeho použití pro extrémní podmínky (náhrada uhlíkových vláken) omezuje snižování pevnosti v tahu při vyšších teplotách nad 600 °C [14].

Sklo typu D má mechanické vlastnosti horší než sklo typu E, avšak hlavně se používá pro svoji nízkou dielektrickou konstantu. Využití je tedy především v elektrotechnice, elektronice, energetice.

Sklo typu C je chemicky odolné sklo v soustavě $\text{SiO}_2\cdot\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot\text{Na}_2\text{O}_2\cdot\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$. Oproti sklu E vykazuje vysokou odolnost proti kyselinám, jeho mechanické vlastnosti však za E-sklem rovněž pokulhávají.

Sklo typu L je speciální sklo s vysokým obsahem olova. Olovo především zvyšuje nepropustnost vyrobeného laminátu rentgenovému záření. Aplikace tohoto typu skla najdeme v lékařství, vědeckých přístrojích a vojenství [14].

Uhlíková vlákna

V uhlíkových vláknech se pojí vysoká pevnost, modul pružnosti a tepelná odolnost s nízkou měrnou hmotností. Vzhledem na specifickou pevnost a modul pružnosti (na jednotku hmotnosti) je překonávají pouze monokrystaly (whiskery) grafitu. Uhlíková vlákna se vyrábějí z viskóзовých nebo polyakrylonitrilových (PAN) vláken a alternativně i z tzv. anizotropní smoly (pitch) zvlákněvané v tavenině. Prvním výrobním krokem přípravy uhlíkových vláken je karbonizace primárního vlákna, při níž se nesmí surovina roztavit a zreagovat na nedefinované produkty. Zvlákněje se pod napětím, aby se v případě zvlákněování ze smoly vytvořila orientace molekul ve směru osy vlákna. Čím je tato orientace dokonalejší, tím má vlákno vyšší modul pružnosti a pevnost [14].

Uhlíková vlákna se většinou z praktických důvodů dělí podle hodnot modulu pružnosti a pevnosti. Vlákna získaná při 900°C až 1500°C jsou pevnější, nazývají se vysokopevnostní uhlíková vlákna (označovaná HS = „high strength“). Tato vlákna jsou levnější než následující vysokomodulová vlákna. Další karbonizací HS vláken při teplotě 2000°C až 2800°C se získají vlákna grafitová, která mají menší tahovou pevnost, ale vynikají vyšším modulem pružnosti v tahu (vysokomodulová vlákna = HM = „high modulus“) [14].

Aramidová vlákna

Aramid je zkratka sousloví aromatické polyamidy. Sloučenina vzniká napojením aromatických struktur na polyamidový řetěz, přičemž nejméně 85 % aramidových skupin musí být přímo spojeno se dvěma aromatickými okruhy. Aramid byl vyvinut především jako vlákno odolné proti vysokým teplotám. Takzvané meta-aramidy (m-aramidy) mají bod tání přes 400° C, jsou odolné proti mnoha chemikáliím, pružné, snadno se zpracují v textilní výrobě. Dalším stupněm vývoje jsou para-aramidy (p-aramidy) vyráběné od 70. let minulého století např. pod značkou Kevlar nebo Twaron. Tato vlákna dosahují mimořádně vysokou pevnost v tahu při nízké specifické hmotnosti, srovnatelnou jen s uhlíkovými vlákny. Nevýhodou je malá odolnost proti účinkům světla a snadné nabíjení statickou elektřinou [14].

2.3.3 Matrice

Jako matrice se nejčastěji používají nenasycené polyestery (UP z anglického unsaturated polyesters), vinylestery (VE), epoxidy a fenolické pryskyřice pro kompozity s výrazně sníženou hořlavostí. Z celkového objemu pryskyřic světově zpracovávaných při výrobě vláknových kompozitů připadá 75% na nenasycené polyestery, 20% tvoří vinylestery a 5% tvoří speciální pryskyřice (fenolické, epoxidy, vysokoteplotní pryskyřice, atd.) [14].

Nenasycené polyesterové pryskyřice

Pod pojmem nenasycené polyesterové pryskyřice (unsaturated polyesters = UP) je rozuměn roztok lineárních nenasycených polyesterů (obsahují reaktivní dvojnou C=C vazbu) v polymerace schopném rozpouštědle (nejčastěji ve styrenu). Krátké oligomerní řetězce UP (několik monomerních jednotek) jsou vzájemně síťovány styrenovými můstky. Síťovací radikálová reakce je iniciována pomocí volných peroxidových radikálů vzniklých termickým štěpením organických diperoxidů. Aby reakce probíhala s technologicky přijatelnou rychlostí, je nutno vytvrzování provádět za zvýšené teploty. Teplota vytvrzování je dána typem použitého iniciátoru, které se od sebe liší právě teplotou, při které je jejich rozpad maximální [14].

Vinylesterové pryskyřice

Vinylestery jsou termosetické pryskyřice, velmi vhodné pro výrobu kompozitů vyztužených skleněnými i uhlíkovými vlákny. Hodí se výborně pro náročné aplikace, zejména do agresivního chemického prostředí a pro kompozity vystavené velkému mechanickému namáhání. Ve většině aplikací nevyžadujících speciální elektrické vlastnosti a dlouhodobé použití při vysokých teplotách je možno pomocí VE nahradit dražší a mnohými technologiemi hůře zpracovatelné epoxidové pryskyřice, které vyžadují v důsledku neradikálového charakteru vytvrzovacích reakcí delší dobu vytvrzování a vyšší teploty, než je běžné u technologie tažení kompozitních profilů. Během řady let používání prokázaly sklem vyztužené vinylesterové roury, nádrže, podzemní zásobníky a další výrobky dobré dlouhodobé vlastnosti a vynikající trvanlivost v chemickém průmyslu, v těžbě a zpracování ropy nebo v průmyslu papírenském. Kompozity z vinylesterových pryskyřic se také osvědčily na lopatky větrných elektráren, v oboru letectví a dopravy a při konstrukcích sanitární techniky a domácích plaveckých bazénů [14].

Epoxidové pryskyřice

Pod pojmem epoxidové pryskyřice rozumíme sloučeniny, které obsahují v molekule epoxidovou (oxiranovou) skupinu. Tato skupina je velmi reaktivní (energeticky bohatý epoxidový kruh se ochotně otevírá) a na její reaktivitu s velkým počtem látek, vedoucím k zesíťovaným makromolekulárním produktům, spočívají aplikace těchto pryskyřic jako lepidel, zalévacích a lisovacích hmot, pojiv pro lamináty a lakařských pryskyřic. Při vytvrzování se neodštěpují vedlejší produkty a v důsledku incidence mezi polymeračním smrštěním o otevření epoxydového kruhu dochází jen k malému celkovému polymeračnímu smrštění (okolo 2%). Tato vlastnost je velmi výhodná pro výrobky s požadovanou na přesné rozměry (malá tolerance) a pro výrobu kompozitů, kde je v důsledku minimálního smrštění

minimalizováno vnitřní pnutí i ve velkých dílcích. Epoxidová pryskyřice má nejlepší přilnavost k povrchově neupravené skleněné výztuži v porovnání s již zmíněnými UP a VE pryskyřicemi. Vytvrzené epoxidové pryskyřice také vykazují nejlepší mechanické a především elektrické vlastnosti. Mají dobré elektroizolační vlastnosti v široké oblasti teplot, cenná je i jejich značná odolnost proti vodě, roztokům alkálií, kyselin a některým rozpouštědlům [14].

Fenolické pryskyřice

Fenolické pryskyřice jsou termosety s vysokou tvrdostí, modulem pružnosti a malou houževnatostí, které vznikají nejčastěji jako reakční produkt reakce fenolu s formaldehydem. Pro speciální aplikace se používá i substituovaných fenolů a vyšších aldehydů.

Největší předností této pryskyřice je její vynikající termomechanická, povětrnostní a elektrická odolnost. Kontinuální použití skleněnými vlákny vyztuženého fenol formaldehydu při teplotě 260 °C po dobu 1 roku vedlo k poklesu jeho pevnosti pouze o 25% ve srovnání s tepelně nenamáhaným kompozitem. Ani po mnoha letech nedochází při vnější expozici k výraznějšímu poklesu mechanických vlastností, i když dochází k poklesu povrchového lesku a kvality povrchu [14].

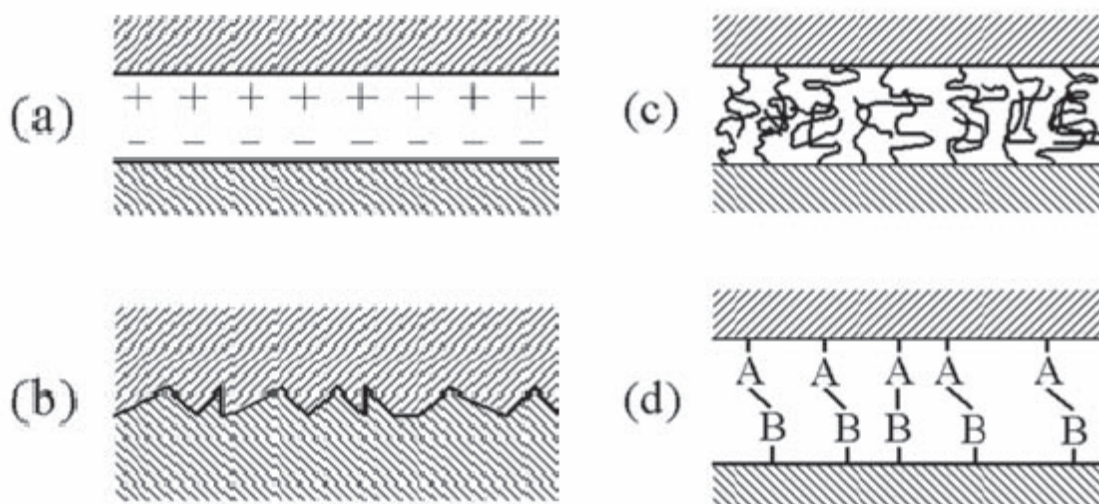
2.3.4 Mezivrstva

Vlákna vyztužené polymerní kompozity mají široké využití v mnoha průmyslových oblastech (automobilová, námořní a letecká doprava, stavebnictví, elektrotechnický a spotřební průmysl). Jejich užité vlastnosti závisí na materiálových vlastnostech vyztužujících vláken, polymerní matrice, ale také na tenkých hraničních vrstvách (mezivrstvách) na rozhraní mezi vyztužujícím vláknem a polymerní matricí. Vlákna jsou účelově povrchově upravována nanášením tenkých vrstev s cílem zlepšit smáčivost jejich povrchu a adhezi vláken k matrici, a tím zajistit zvýšení užitečných vlastností kompozitu (pevnost, houževnatost). Komerční povrchové úpravy vláken mají svá omezení, a proto vzrůstá potřeba najít nové přístupy a technologie pro přípravu funkčních mezivrstev s vhodnými vlastnostmi.

Tenké hraniční vrstvě říkáme mezivrstva a společně s modifikovanou částí polymerní matrice tvoří kompozitní mezifázi. V případě dokonalé adheze (přilnavosti) mezi polymerem a vláknem nesou dlouhá vlákna veškerá napětí na kompozitním materiálu, takže nepevná, ale deformovatelná matrice je prakticky bez napětí. S nárůstem objemového podílu vláken v kompozitu a poklesem průměru vláken vzrůstá význam mezivrstev (mezifáze). Při obvyklém objemovém podílu vláken 30 – 60 % a průměru vláken 8 – 16 μm je vliv mezifáze na mechanické vlastnosti kompozitu dominantní. Špatná adheze vede ke ztrátě vyztužujícího efektu vláken a tedy ke snadnému poškození kompozitního materiálu [15].

Adheze na rozhraní mezi materiály

V oblasti mezifáze se nacházejí celkem tři rozhraní. Adheze při každém rozhraní musí být řešena individuálně, ale zásady pro její posuzování jsou obecnějšího charakteru. Prvním předpokladem dobré adheze je těsný (na atomární úrovni) kontakt povrchů dvou materiálů a s ním související smáčivost povrchů charakterizovaná povrchovou energií. Povrchové energie vláken a polymerních (kapalných) matric jsou obecně známy. V systémech, kde povrchová energie vláken je mnohem větší než povrchová energie matrice, je velmi pravděpodobné dobré smáčení vláken polymerem. Například skleněná (560 mJ.m^{-2}) a uhlíková (70 mJ.m^{-2}) vlákna by mohla být dobře smáčená polyesterovými (35 mJ.m^{-2}) a epoxidovými (43 mJ.m^{-2}) pryskyřicemi. To však neplatí o polyetylenových vláknech (31 mJ.m^{-2}). Dalším faktorem, který ovlivní kvalitu adheze, je druh vazby mezi dvěma stykovými plochami. Při těsném kontaktu povrchů dvou materiálů se vždy uplatní slabá vazba prostřednictvím van der Waalsových sil. Jestliže povrchy nesou elektrický náboj opačného znaménka, potom je vazba zpevněna elektrostatickou přitažlivou silou. V případě jisté drsnosti povrchů je adhezní vazba zprostředkována navíc čistě mechanicky. Tento typ vazby se projeví především při namáhání ve smyku. Uvedené typy vazby patří mezi slabé interakce a u kompozitů nejsou dominantní. Významnější typ adhezní vazby vzniká na rozhraní dvou polymerních materiálů, kdy může dojít k vzájemné difúzi (interdifúze) volných konců molekulárních řetězců a vytvoření spletenců, které vedou k podstatnému zpevnění vazby. Tohoto typu je využíváno u kompozitů s termoplastickou matricí, kde vyztužující vlákna jsou povrchově upravena pomocí vazebných činidel. Obecně k vzájemné difuzi může dojít i u nepolymerních materiálů. Nejpevnějším typem adhezní vazby je chemická vazba (kovalentní, iontová). Když dojde k chemické reakci na rozhraní mezi dvěma materiály, dojde k provázání obou materiálů prostřednictvím chemické vazby. Tohoto typu vazby je využito u skleněnými vlákny vyztužených polymerních kompozitů, kde matricí je termosetová pryskyřice [15].



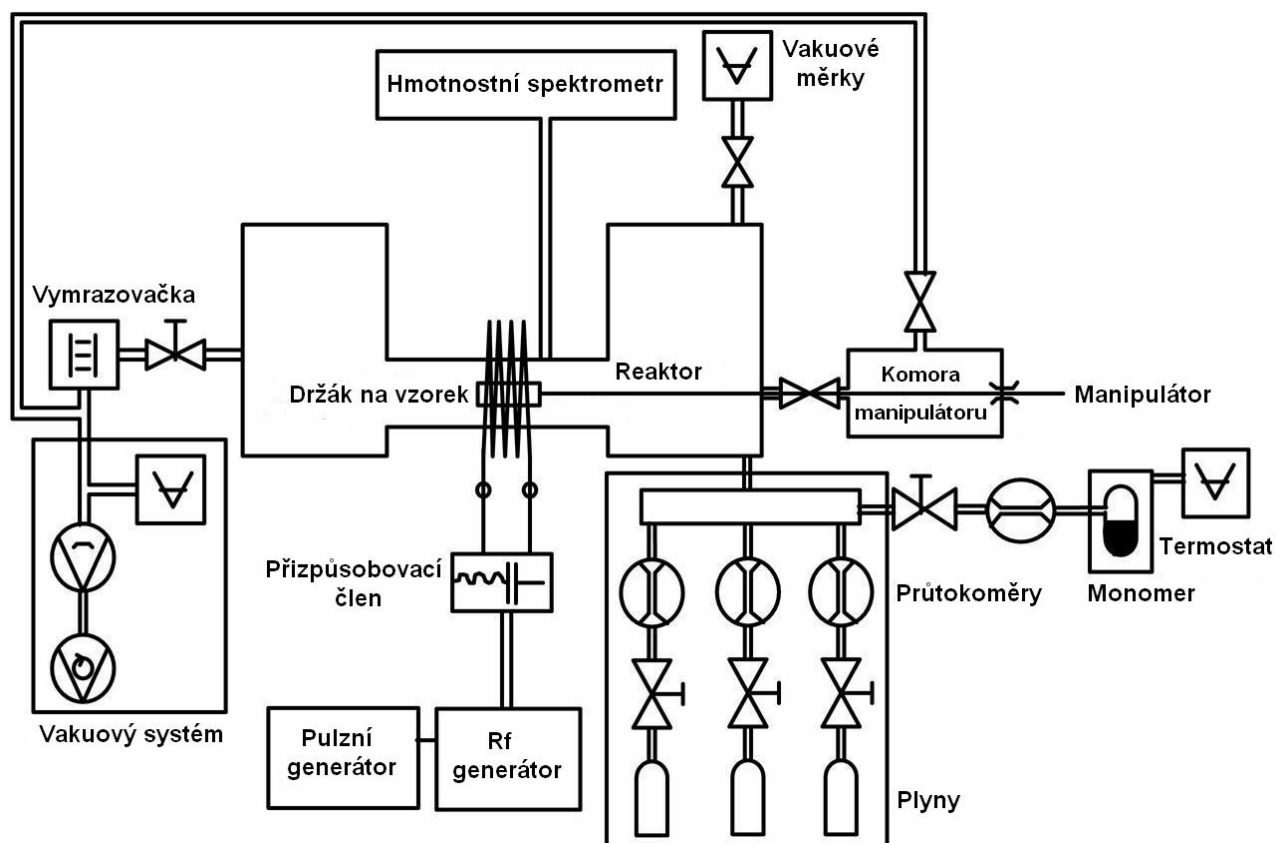
Obr. 10: typy adhezní vazby: (a) elektrostatické přitahování, (b) mechanická vazba, (c) molekulární interdifúze, (d) chemická vazba [15].

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

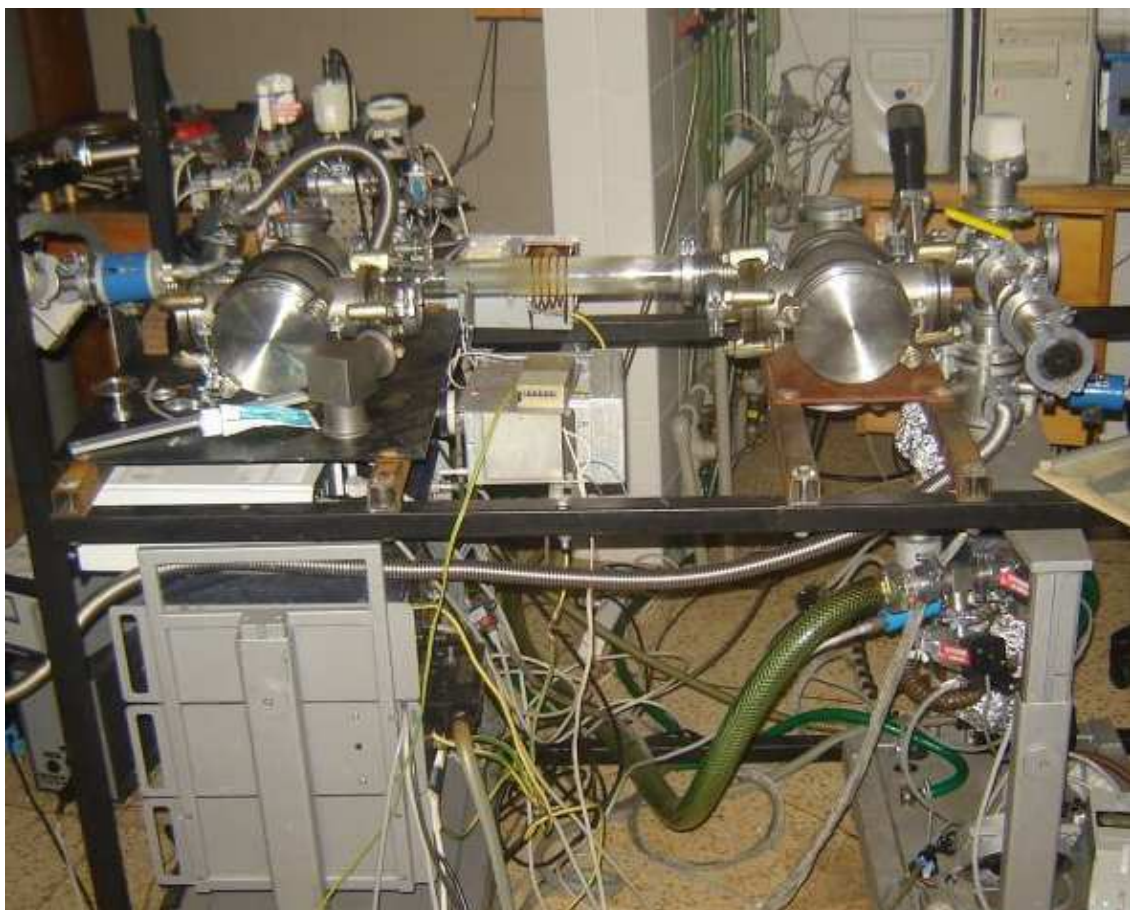
3.1 Experimentální uspořádání aparatury

3.1.1 Aparatura

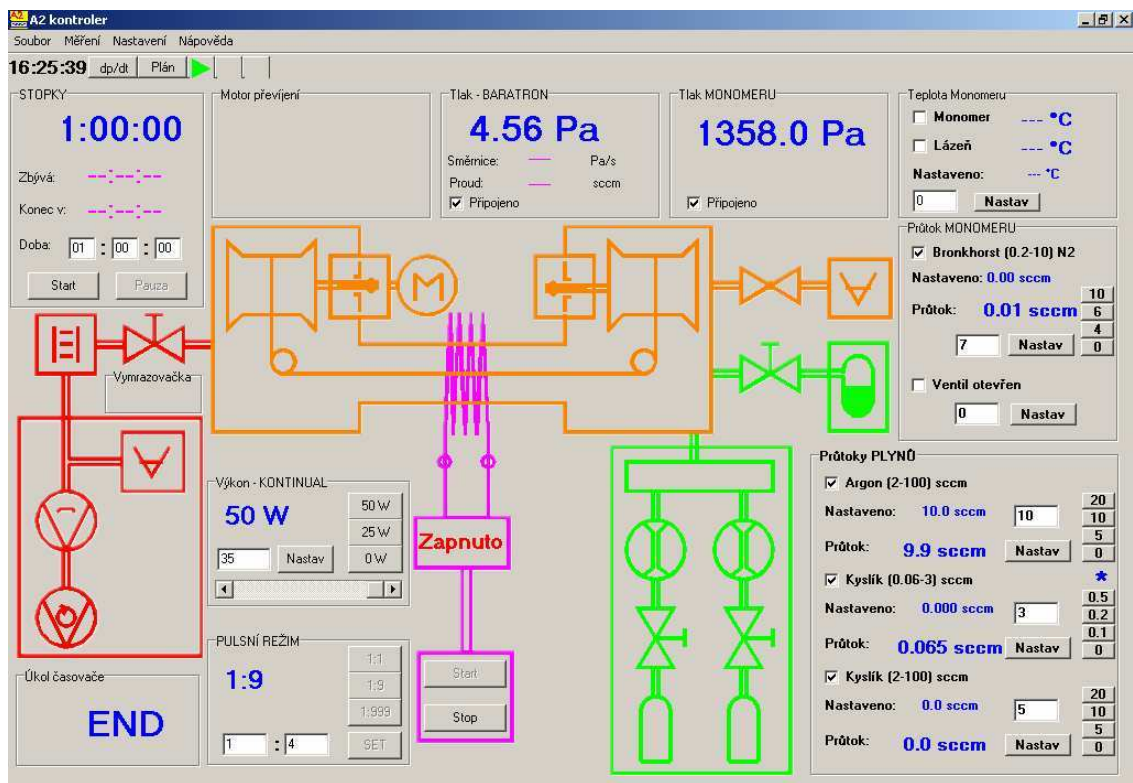
Aparatura A2 (obr. 12) byla navržena s ohledem na možnost depozice vrstev na plošné substráty i na skleněná vlákna. Reaktor je sestaven z válcové komory z Pyrex skla, která je umístěna mezi dvěma nosnými díly z nerez oceli. Čerpací systém byl zvolen, aby byl schopen docílit v aparatuře mezní tlak $2 \cdot 10^{-4}$ Pa. K aparatuře je připojeno PC se softwarem A2 kontroler (obr. 13), který umožňuje: odečítání aktuálního tlaku v reaktoru, odečítání tlaku monomeru, upravovat podle potřeby průtoky monomeru a pracovních plynů, zvolit kontinuální nebo pulzní režim a nastavit žádaný pulzní režim 1:1 – 1:999 (plazma - zapnuto v ms : vypnuto v ms).



obr. 11: schématické uspořádání aparatury A2



obr. 12: experimentální aparatura A2

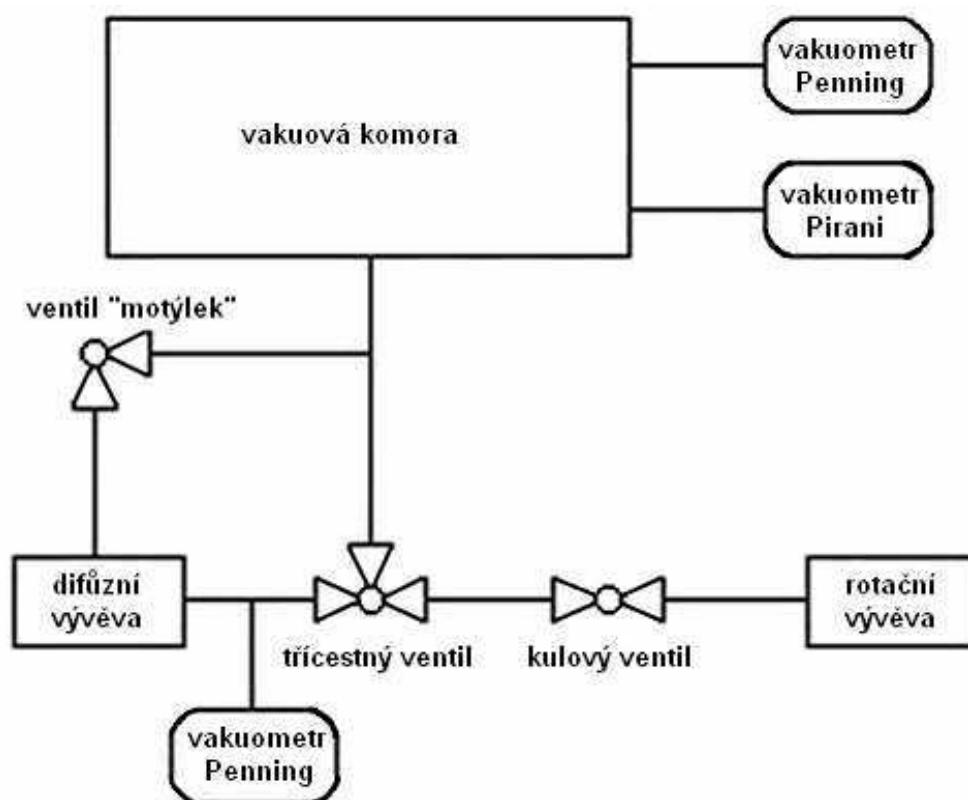


obr. 13: software A2 kontroler

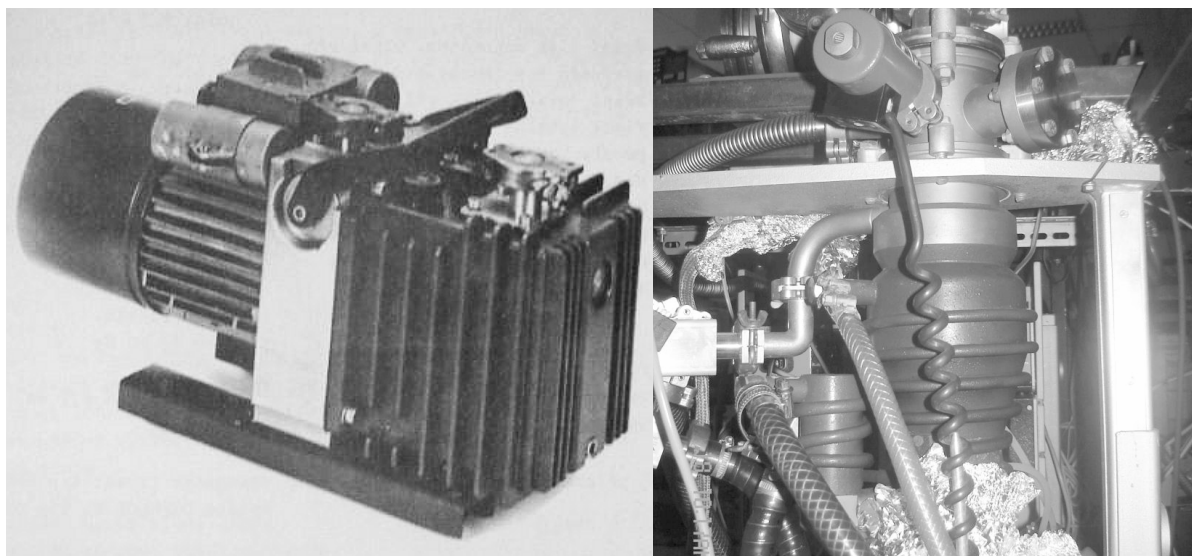
3.1.1 Čerpací systém

Čerpací systém aparatury A2 dodala firma Lavat Chotutice. Základem této sestavy jsou rotační olejová vývěva VRO 05-21 (obr. 15), která má minimální čerpací rychlost $4,7 \text{ m}^3/\text{hod}$ v rozmezí tlaků $10^5 \text{ Pa} - 1,3 \cdot 10^4 \text{ Pa}$, a difúzní vývěva DB 63P (obr. 15), která má čerpací rychlost 110 l/s v rozmezí tlaků $10^{-1} \text{ Pa} - 10^{-3} \text{ Pa}$. Tento čerpací systém by měl dosáhnout s vymrazovacím zařízením mezní tlak až $5 \cdot 10^{-5} \text{ Pa}$, který je pro naše účely dostačující.

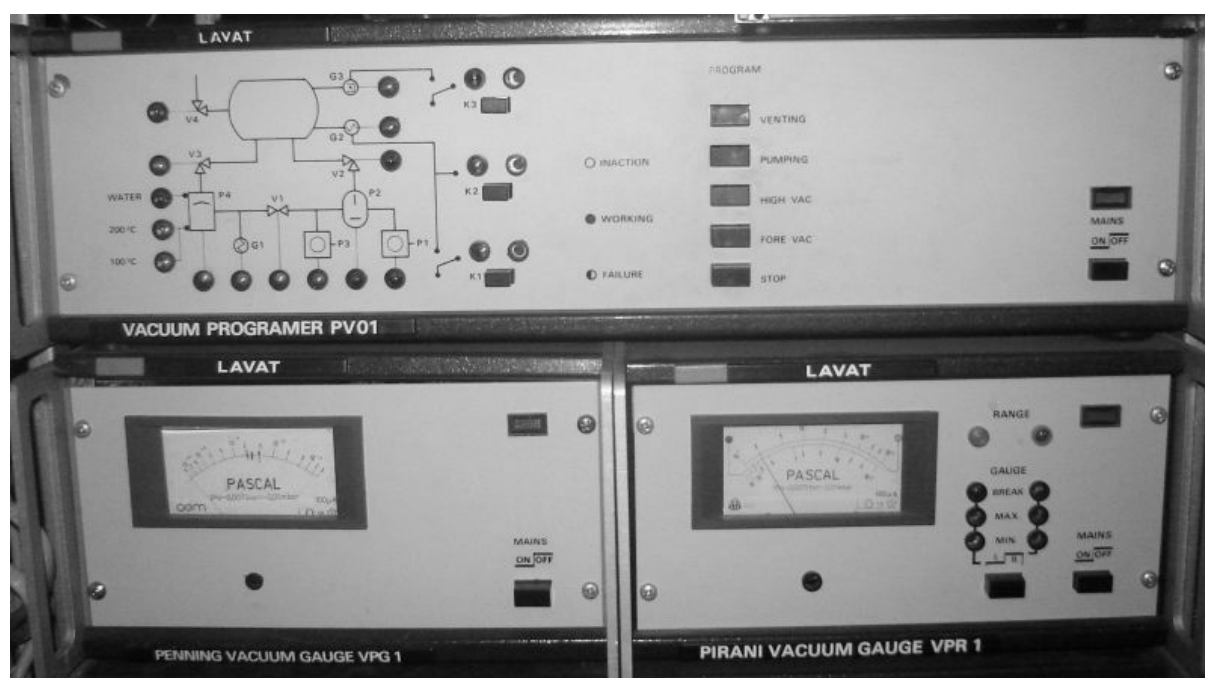
K měření tlaku ve vakuovém systému slouží vakuometry Pirani a Penning (obr. 16), které se skládají z elektronické části, dvou měrek a dvou kabelů s konektory. Vakuometrem Pirani se měří totální tlak plynu a par v evakuovaných prostorech nepřímou metodou, založenou na principu měření tepelné vodivosti plynu v závislosti na jejich absolutním tlaku. Vakuometrem Penning se měří totální tlak plynů par v evakuovaných prostorech nepřímou metodou, založenou na závislosti výbojového proudu v měrce na tlaku plynu.



obr. 14: schéma vakuového systému



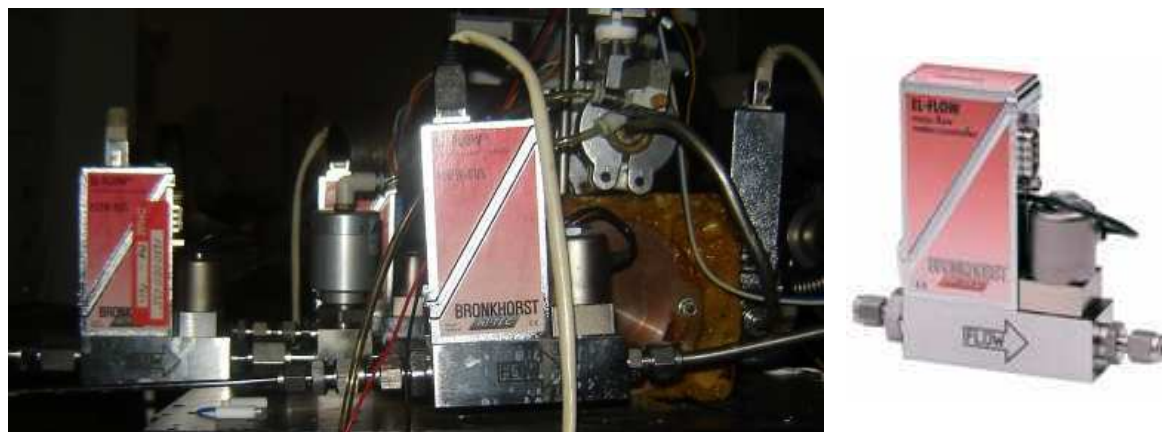
obr. 15: rotační olejová vývěva VRO 05-21 (vlevo) a difúzní vývěva DB 63P



obr. 16: obsluha čerpacího systému (nahore), výstup z vakuometrů Penning a Pirani

3.1.2 Dávkování pracovních plynů a monomeru

K nastavení průtoku monomeru a pracovních plynů slouží hmotnostní průtokoměry firmy Bronkhorst (obr. 17), které jsou řízeny pomocí PC. Tři hmotnostní průtokoměry (od monomeru, kyslíku a argonu) a jeden průtokoměr o menším průtoku (od kyslíku) jsou připojeny k aparatuře.



obr. 17: hmotnostní průtokoměry Bronkhorst

3.1.3 Generace plazmatu

Buzení plazmového výboje zajišťuje tranzistorový generátor PG 50 od firmy Elservis Praha (obr. 18), který dovoluje plynule měnit výkon v rozmezí 0 W až 50 W při frekvenci vlnění 13,56 MHz. Generátor PG 50 je také vybaven modulem pro pulzní provoz a je připojen k měděné cívce o šesti závitech přes standardní přizpůsobovací člen. Při pulzním režimu se počítá s tzv. efektivním výkonem ($P_{\text{efektivní}}$).

$$P_{\text{efektivní}} = P_{\text{total}} \cdot \frac{t_{\text{on}}}{t_{\text{on}} + t_{\text{off}}}$$

kde $P_{\text{total}} = 50 \text{ W}$; t_{on} ... je čas při zapnutém výboji; t_{off} ... je čas při vypnutém výboji

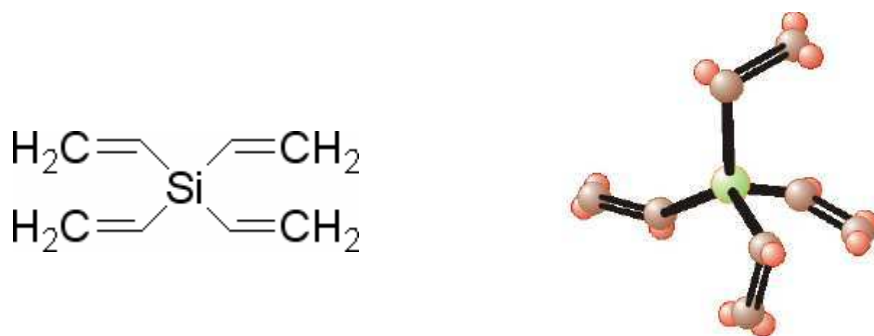


obr. 18: generátor PG 50

3.2 Příprava tenkých vrstev plazmových polymerů

3.2.1 Monomer

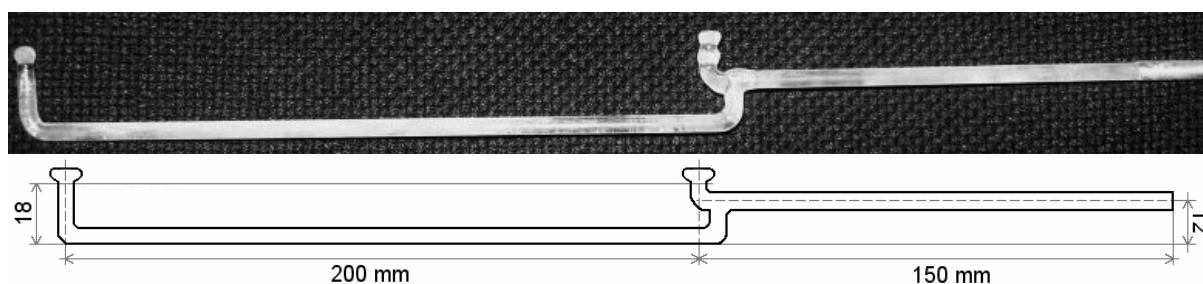
Jako monomer slouží 97 % tetravinylsilan (bod varu: 130 – 131 °C, hustota při 25 °C: 0,8 g.cm⁻³, index lomu: 1,461), který dodala firma Sigma Aldrich.



obr. 19: strukturní a prostorové uspořádání molekuli tetravinylsilanu

3.2.2 Substráty

Jako substráty byly použity jednostranně leštěné křemíkové destičky z nedopovaného křemíku (příměsi max.: 6,9 – 8,9.10¹⁷ at.cm⁻³) od firmy Terosil a.s. a svazky skleněných vláken (střední průměr 19 μm, sklo typu E) od firmy Vertex a.s. (Saint-Gobain Company). Svazek skleněných vláken byl při depozici napnut na speciálním skleněném nástavci (obr. 20).



obr. 20: fotografie skleněného nástavce (nahore) a jeho schéma

3.2.3 Kontrola čistoty aparatury hmotnostním spektrometrem

Hmotnostním spektrometrem INFICON Quadrex 200 (obr. 21) byla sledována čistota vakua před depozicí. Tato kontrola se prováděla jenom při depozici na plošné substráty, při modifikaci aparatury na svazky skleněných vláken byl hmotnostní spektrometr odpojen z důvodu lepší manipulace a přístupu k aparatuře.



obr. 21: hmotnostní spektrometr INFICON Quadrex 200

3.2.4 Postup při depozici tenkých polymerních vrstev

Všechny depozice na plošné substráty se prováděly podle stejného postupu (A). Svazky skleněných vláken se deponovaly v pěti sériích a postupy byly průběžně modifikovány z důvodu neuspokojivých výsledků.

Postup depozice A

- Aparatura se vyčerpá systémem vývěv (difúzní a rotační olejová) na mezní tlak $2 \cdot 10^{-4}$ Pa (tlak je měřen v místě reaktoru nejvzdálenějším od čerpací soustavy měrkou Penning).
- Vzorek (svazek skleněných vláken nebo křemíkový substrát) se umístí do komory manipulátoru a ta se vyčerpá na mezní tlak.
- Zprovozní se vymrazovací zařízení dolitím kapalného dusíku a zkontroluje se mezní tlak (pod $2 \cdot 10^{-4}$ Pa).
- Vpustí se 5 sccm kyslíku a průtok se upraví kulovým ventilem na tlak 4 Pa.
- Pomocí manipulátoru se do reaktoru vsune vzorek. Zažehne se pulzní výboj (25 W) po dobu 10 minut.
- Vypne se výboj, uzavře se přítok kyslíku a vzorek se vysune z reaktoru do komory manipulátoru.
- Vpustí se 10 sccm argonu o průtoku 10 Pa, který se nastaví kulovým ventilem.
- Zažehne se pulzní výboj (25 W) při 10 sccm argonu po dobu 10 minut.
- Vypne se výboj a doladí se čerpací rychlost argonu kulovým ventilem na tlak 10 Pa.
- Uzavře se přítok argonu a vpustí se požadované množství monomeru (TVS nebo TVS s kyslíkem).
- Po ustálení podmínek se zapne pulzní výboj, který se případně doladí.
- Vzorek se vsune pomocí manipulátoru do reaktoru a nechá se příslušnou dobu deponovat.
- Po dokončení depozice se vypne výboj, uzavře se přívod monomeru a kyslíku.
- Otevře se kulový ventil a vpustí se 10 sccm argonu po dobu 60 minut.
- Vzorek se vysune z reaktoru do komory manipulátoru, který se zavzdušní a vzorek se vyjme.
- Celý systém se vyčerpá na mezní tlak.

Postup depozice B

- Aparatura se vyčerpá systémem vývěv (difúzní a rotační olejová) na mezní tlak $2 \cdot 10^{-4}$ Pa (tlak je měřen v místě reaktoru nejvzdálenějším od čerpací soustavy měrkou Penning).
- Vzorek (svazek skleněných vláken) se umístí do komory manipulátoru a ta se vyčerpá na mezní tlak.
- Zprovozní se vymrazovací zařízení dolitím kapalného dusíku a zkontroluje se mezní tlak (pod $2 \cdot 10^{-4}$ Pa).
- Vpustí se 10 sccm argonu o průtoku 10 Pa, který se nastaví kulovým ventilem.
- Vypne se přítok argonu a vpustí se 5 sccm kyslíku.
- Pomocí manipulátoru se do reaktoru vsune vzorek. Zažehne se pulzní výboj (25 W) po dobu 10 minut.
- Vypne se výboj a uzavře se přítok kyslíku.
- Vpustí se požadované množství monomeru s kyslíkem.
- Po ustálení podmínek se zapne pulzní výboj, který se případně doladí.

- Vzorek se vsune pomocí manipulátoru do reaktoru a nechá se příslušnou dobu deponovat.
- Po dokončení depozice se vypne výboj, uzavře se přívod monomeru a kyslíku.
- Otevře se kulový ventil a vpustí se 10 sccm argonu po dobu 60 minut.
- Vzorek se vysune z reaktoru do komory manipulátoru, který se zavzdušní a vzorek se vyjme.
- Celý systém se vyčerpá na mezní tlak.

Postup depozice C

- Aparatura se vyčerpá systémem vývěv (difúzní a rotační olejová) na mezní tlak $2 \cdot 10^{-4}$ Pa (tlak je měřen v místě reaktoru nejvzdálenějším od čerpací soustavy měrkou Penning).
- Vzorek (svazek skleněných vláken) se umístí do komory manipulátoru a ta se vyčerpá na mezní tlak.
- Zprovozní se vymrazovací zařízení dolitím kapalného dusíku a zkontroluje se mezní tlak (pod $2 \cdot 10^{-4}$ Pa).
- Vpustí se 10 sccm argonu o průtoku 10 Pa, který se nastaví kulovým ventilem.
- Vypne se přítok argonu a vpustí se 5 sccm kyslíku.
- Pomocí manipulátoru se do reaktoru vsune vzorek. Zažehne se pulzní výboj (25 W) po dobu 10 minut.
- K 5 sccm kyslíku se připustí požadované množství monomeru, aniž by se vypnul pulzní výboj.
- Po ustálení podmínek se zapne pulzní výboj, který se případně doladí.
- Vzorek se vsune pomocí manipulátoru do reaktoru a nechá se příslušnou dobu deponovat.
- Po dokončení depozice se vypne výboj, uzavře se přívod monomeru a kyslíku.
- Otevře se kulový ventil a vpustí se 10 sccm argonu po dobu 60 minut.
- Vzorek se vysune z reaktoru do komory manipulátoru, který se zavzdušní a vzorek se vyjme.
- Celý systém se vyčerpá na mezní tlak.

3.3 Charakterizace tenkých vrstev plazmových polymerů

3.3.1 Elipsometrie

Elipsometrická měření se prováděla na fázově modulovaném spektroskopickém elipsometru UVISEL od francouzské firmy Jobin-Yvon. Jde o standardní zařízení skládající se z xenonové lampy (75W), analyzátoru, modulátoru, multikanálového spektrografu s monochromátorem a ovládacího počítače. Zařízení je nainstalováno na hlavní komoře depozičního systému přičemž je fixován úhel dopadu $70,3^\circ$. Hlava analyzátoru obsahující polarizační čočky fokusuje světelný paprsek, přiváděný z lampy pomocí optického kabelu, tak aby dopadal na vzorek. Clona umístěná v analyzátoru umožňuje nastavit intenzitu paprsku. Při běžných měřeních je tato clona ve střední poloze. V hlavě modulátoru prochází světlo odražené ze vzorku přes fotoelastický modulátor a polarizátor. Vystupující světlo je dále

fokusem do optického vlákna, které signál přenáší do spektrometru. Tento spektrometr (FUV 200 monochromátor) analyzuje výsledný signál v rozmezí vlnových délek 190 nm - 830 nm. Signál zpracovaný monochromátorem je předán softwaru DeltaPsi 2 k vyhodnocení. Tento uživatelsky příjemný program, který je dodáván výrobcem elipsometru, obsahuje knihovnu materiálů a různých modelů pro analýzu naměřených spekter [16].

3.3.2 Infračervená spektroskopie

Infračervená spektra se stanovovala na přístroji Nicolet Impact 400 (obr. 22), jehož spektrální rozsah je $400\text{--}7800\text{ cm}^{-1}$ s maximálním rozlišením 1 cm^{-1} . Zdrojem infračerveného záření je globar Ever-GloTM. Spektrometr je opatřen pyroelektrickým detektorem DTGS (deuterovaný triglycinsulfát) a interferometrická část spektrometru je hermeticky uzavřená bez profukování suchým vzduchem. Optická lavice, sběr dat a jejich zpracování je řízeno mikropočítačem vybaveným softwarem Omnic (pracujícím pod operačním systémem Windows). Po získání dat je prováděna rychlá Fourierovská transformace. Dále je možno spektrum zobrazit v jednotkách absorpce či transmitance.

Kapalné vzorky se měří v kyvetě o určité tloušťce s okénky z KBr nebo NaCl. Pokud je kapalná vzorek nerozpustný v tradičně používaných rozpouštědlech propustných v infračervené (CHCl_3 , CCl_4 , CS_2), může být ve velmi malém množství měřen transmisně ve formě kapilární vrstvy mezi dvěma KBr (NaCl) okénky.

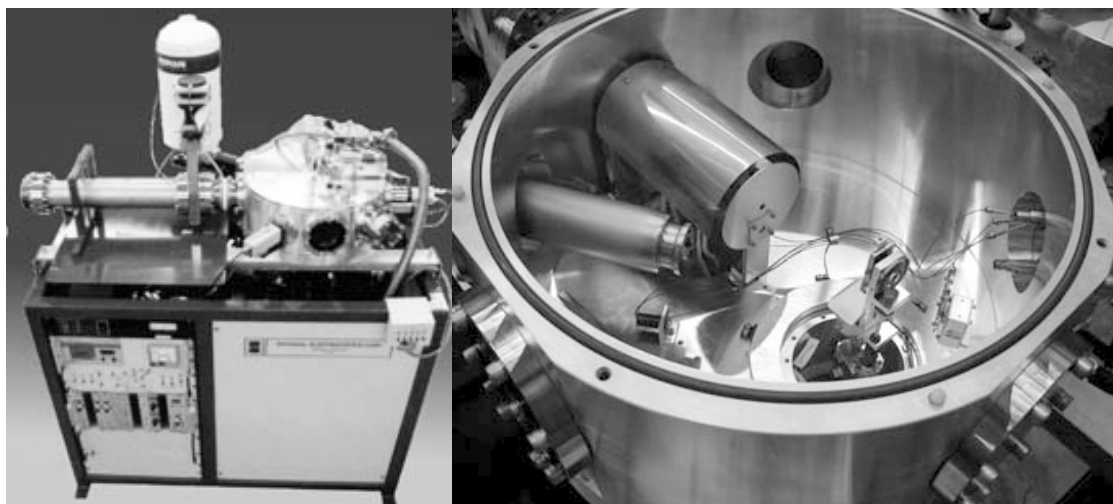
Pevné vzorky, které jsou rozpustné v tradičně používaných rozpouštědlech (CHCl_3 , CCl_4) jsou měřeny v běžných kyvetách určených pro kapalná vzorky. Je možno též připravit tenký film vzorku jeho rozpuštěním v určitém rozpouštědle, které necháme odpařit. Pevné vzorky mohou být také mlety v malém vibračním mlýnku s KBr. Výsledný homogenní prášek se potom slisuje do tenké tablety, která se dále analyzuje [17].



obr. 22: FTIR spektrometr Nicolet Impact 400

3.3.3 Rutherfordův zpětný rozptyl

Metoda RBS je založená na registraci energetických spekter pružně rozptýlených částic. Tato metoda je vhodná pro nedestruktivní stanovení hloubkových koncentračních profilu prakticky všech prvků. Těžké ionty z urychlovače umožní dosáhnout dobrého hmotnostního a hloubkového rozlišení, což je významné pro uplatnění metody RBS v moderních nanotechnologiích. Velké spektrum urychlovaných iontů umožní optimalizaci analytického postupu pro každý konkrétní materiál. RBS je založena na principu pružného odrazu iontu, jejichž spektrum je detekováno polovodičovými detektory s povrchovou bariérou. Velikost energie zpětně odražených iontu, které detekujeme pod určitým úhlem, je ovlivněna ztrátou energie vlivem změny hybnosti při srážce s jádrem atomu vzorku a ztrátě energie způsobené průchodem částice v krystalové mřížce vzorku. Detekční limity metody RBS se pohybují v rozmezí 10^{13} - 10^{15} atomů/cm², hloubkové rozlišení průměrně činí 10 nm. My jsme využili metodu RBS k stanovení elementárního složení připravených tenkých vrstev plazmového polymeru.



obr. 23: zařízení NEC RC43 (od firmy National Electrostatics Corporation) pro RBS analýzu

3.3.4 Mikroskopie atomárních sil

Mikroskop NTEGRA Prima (obr. 24) vyrábí nadnárodní společnost NT-MDT s centrálou v ruském Zelenogradu umožňuje studium všech typů materiálů, elektronických struktur, biologických preparátů a systémů v suchém i kapalném prostředí, potravinových, kosmetických a farmaceutických přípravků s prostorovým rozlišením v desetínách nanometru.

Zařízení NTEGRA Prima bylo pořízeno v poměrně rozsáhlé konfiguraci umožňující práci v mnoha měřicích módech. Např. rastrovací tunelová mikroskopie (Scanning Tunneling Microscopy, STM) umožňuje pomocí tunelového proudu mapovat povrch elektricky vodivých vzorků s atomárním rozlišením. Mikroskopii atomárních sil (Atomic Force Microscopy, AFM) lze použít pro vodivé i nevodivé materiály. AFM zobrazuje pouze povrch vzorků, nikoliv jejich objemovou strukturu. Ve srovnání se světelnou mikroskopií však dosahuje značně většího rozlišení, které je srovnatelné s rozlišením prozařovací elektronové

mikroskopie. AFM však poskytuje trojrozměrný obraz s atomárním až subatomárním rozlišením, kdežto elektronová mikroskopie dvojrozměrnou projekci. Dalším měřicím módem je tzv. nanoindentace, což je speciální technika umožňující analýzu mechanických vlastností materiálů. Rastrovací tunelová mikroskopie, mikroskopie atomárních sil a techniky od nich odvozené patří do skupiny mikroskopických a analytických metod nazývaných souhrnně rastrovací sondová mikroskopie (Scanning Probe Microscopy, SPM). Rastrovací sonda umožňuje rovněž aktivně zasáhnout do zkoumaného povrchu (AFM litografie) a manipulovat s jednotlivými atomy (nanomanipulace).



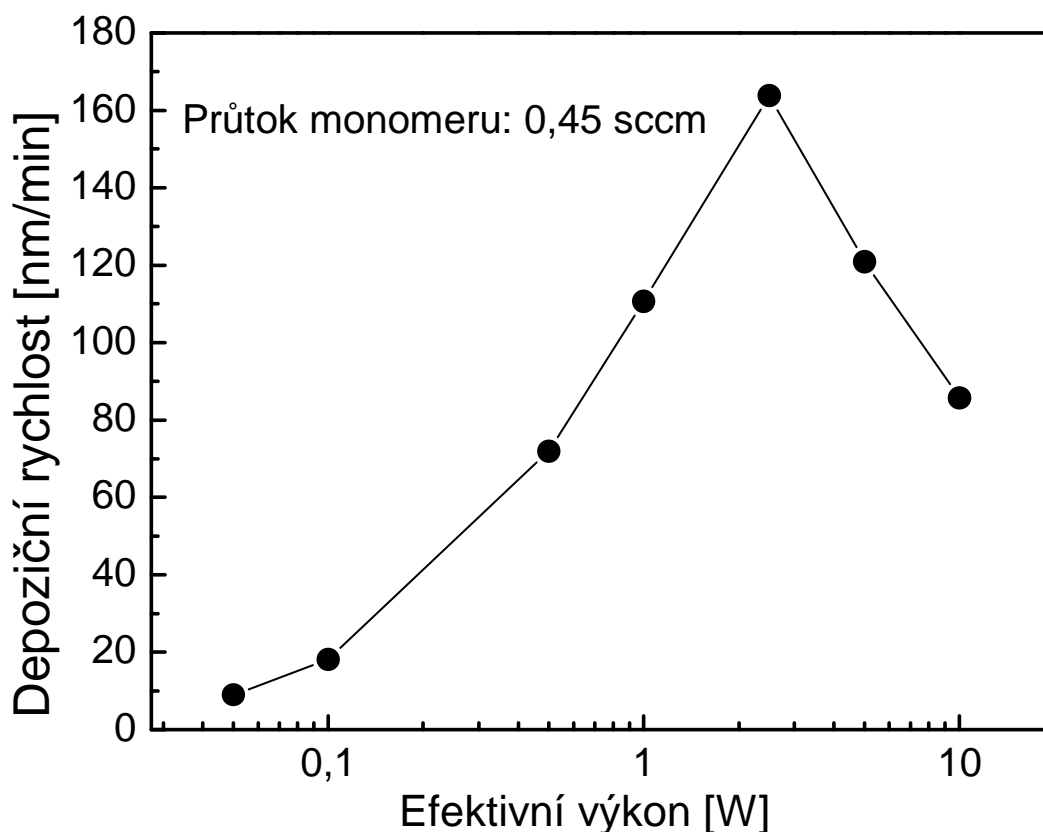
obr. 24: mikroskop NTEGRA Prima

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

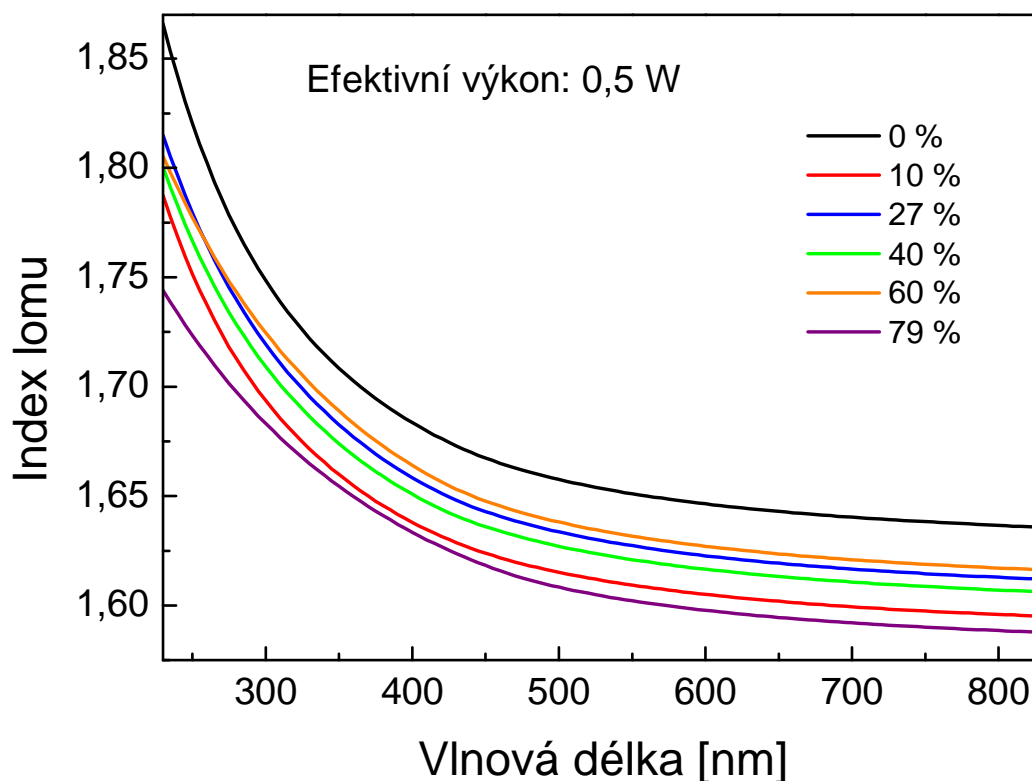
4.1 Charakterizace plazmových polymerů z plošných substrátů

4.1.1 Elipsometrie

Elipsometrická měření byla vykonána za účelem určit tloušťku a optické parametry vrstvy (index lomu a absorpční koeficient). Pro přípravu vrstev s definovanou tloušťkou je nezbytně nutné znát depoziční rychlost. Rychlost depozice vrstvy byly vypočítána z tloušťky vrstvy a depozičního času a byla vynesena v závislosti na výkonu (obr. 25). Pro nejnižší výkon 0,05 W (pulzní režim 1:999, 1 ms spuštěno a 999 ms vypnuto) byla průměrná rychlost depozice vrstvy 8 nm za minutu, pro nejvyšše měřený výkon 10 W (pulzní režim 1:4) byla rychlost depozice 86 nm za minutu. K ostrému maximu, jak je vidět na obr. 25, došlo při výkonu 2,5 W (pulzní režim 1:19), kde byla depoziční rychlost 165 nm za minutu. Snižování depoziční rychlosti pro výkony nad 2,5 W způsobuje pravděpodobně ablace (leptání) vrstvy a nedostatek monomeru v depoziční komoře [5]. Na obr. 26 je vynesena závislost indexu lomu pro různě vysoké průtoky kyslíku ve směsi s TVS při efektivním výkonu 0,5 W (pulzní režim 1:99) na vlnové délce.



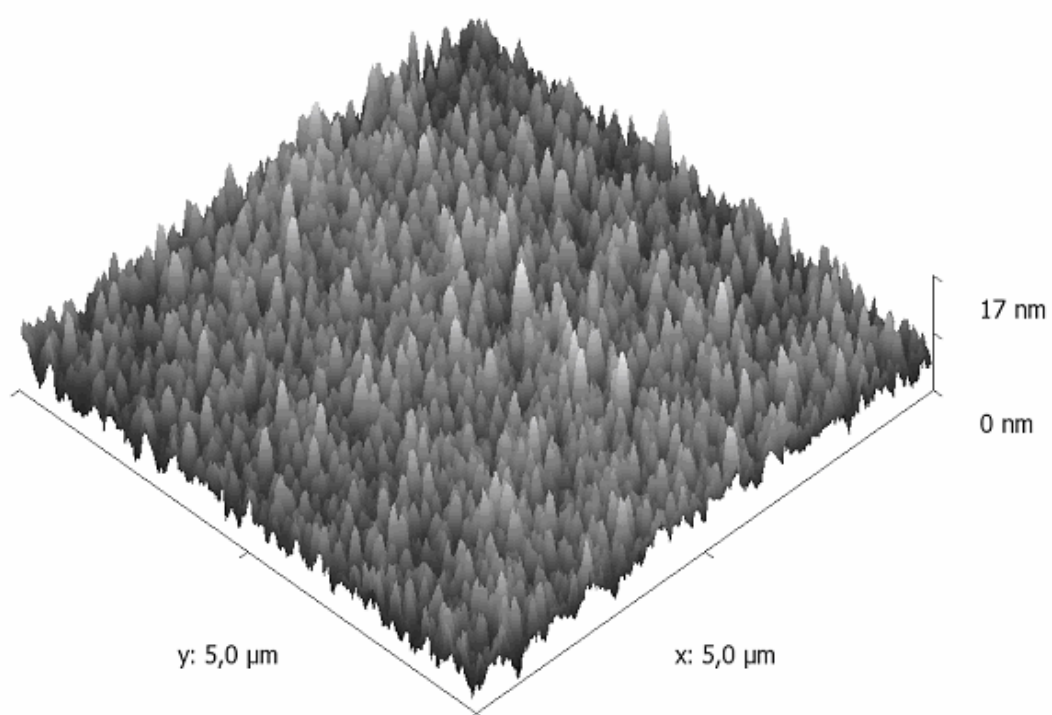
obr. 25: závislost rychlosti depozice na efektivním výkonu



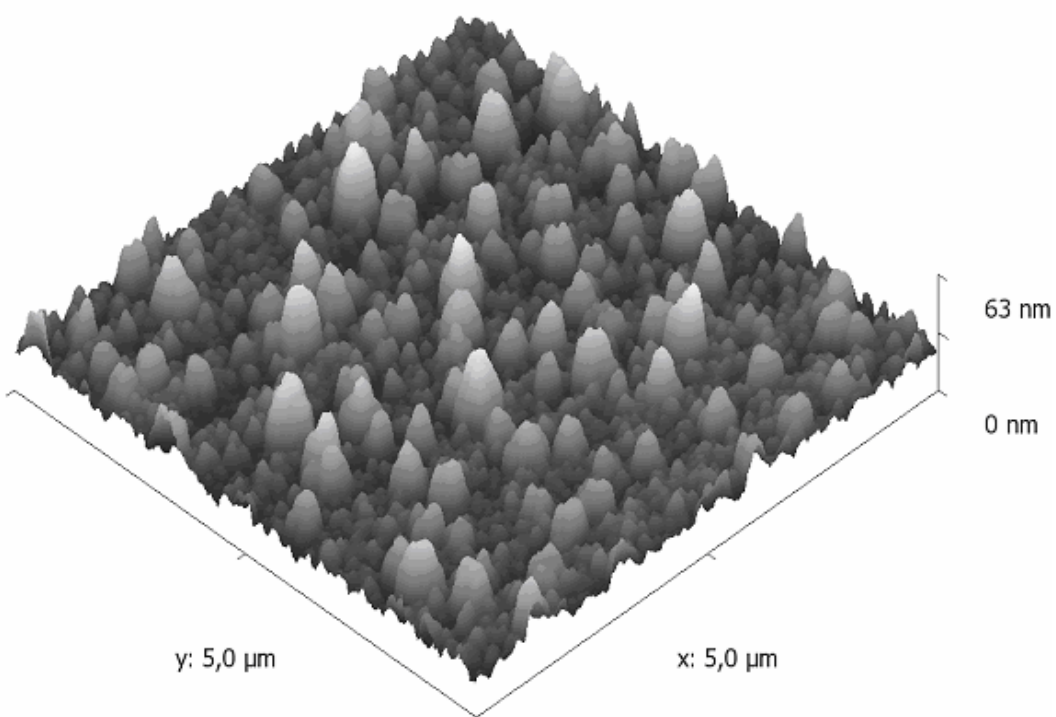
obr. 26: index lomu na vlnové délce pro různé průtoky kyslíku

4.1.2 Mikroskopie atomárních sil (AFM)

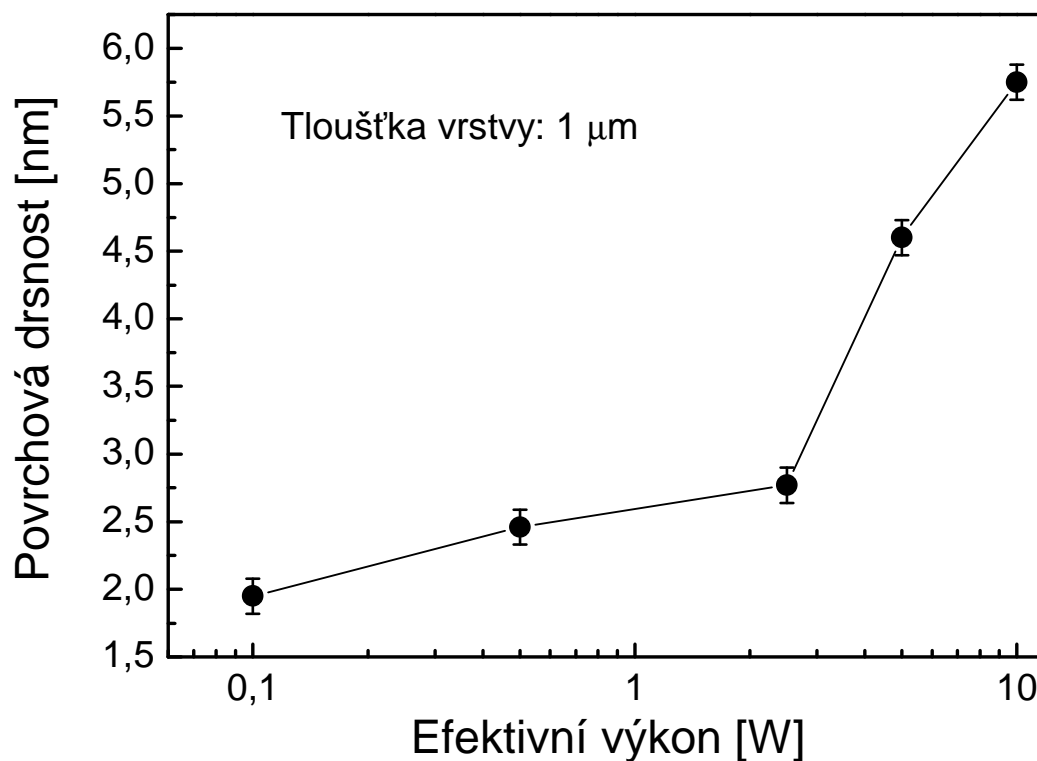
Povrchová morfologie tenkých polymerních vrstev byly stanovená pomocí AFM. Jak je vidět z obrázků 27 a 28, jsou velké rozdíly v povrchové morfologii vrstev deponovaných při nižším výkonu (0,1 W) a při vyšším (10 W) výkonu. Na obr. 29 je vynesena drsnost vrstev na efektivním výkonu. Drsnost povrchu se zvyšovala s rostoucím výkonem od 2,0 nm pro nejnižší měřený výkon 0,1 W až do 5,8 nm pro nejvyšší měřený výkon 10 W. Při výkonu 2,5 W, který odpovídá maximu depoziční rychlosti, dochází k prudkému zvyšování drsnosti vrstvy s dalším zvyšováním výkonu. Tento jev potvrzuje domněnku, že nad výkonem 2,5 W začíná docházet k ablaci vrstvy.



obr. 27: povrchová morfologie tenké vrstvy připravené při výkonu 0,1 W



obr. 28: povrchová morfologie tenké vrstvy připravené při výkonu 10 W

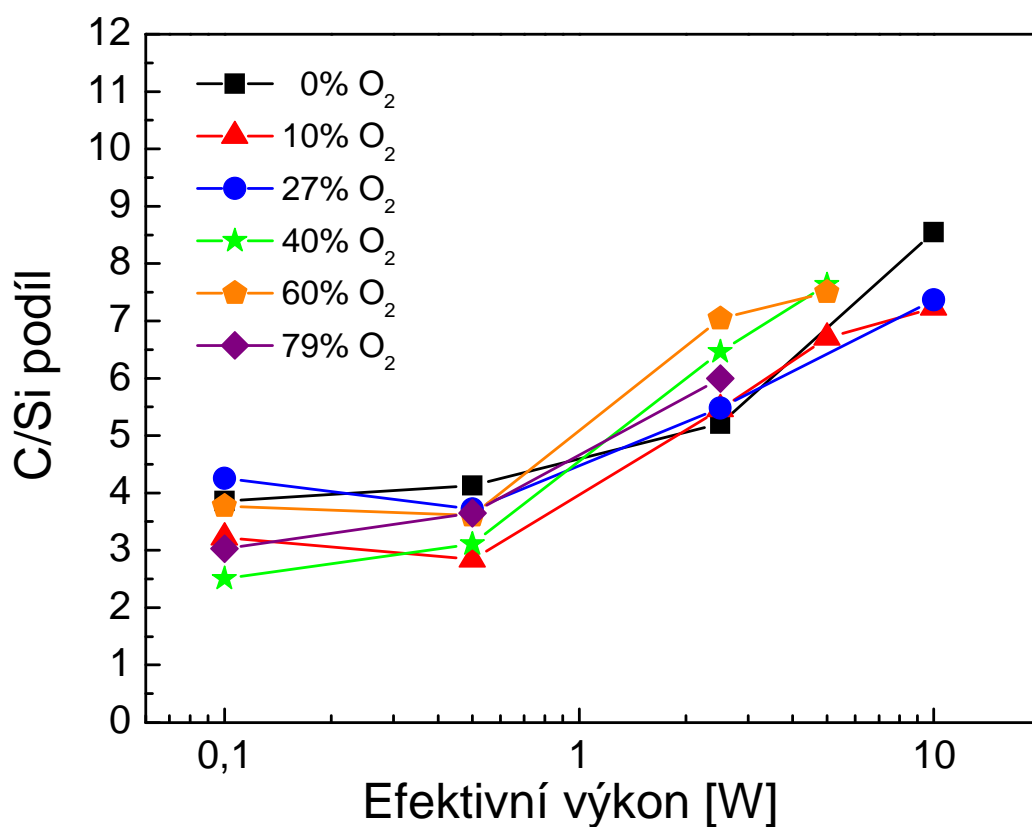


obr. 29: závislost drsnosti povrchu na efektivním výkonu

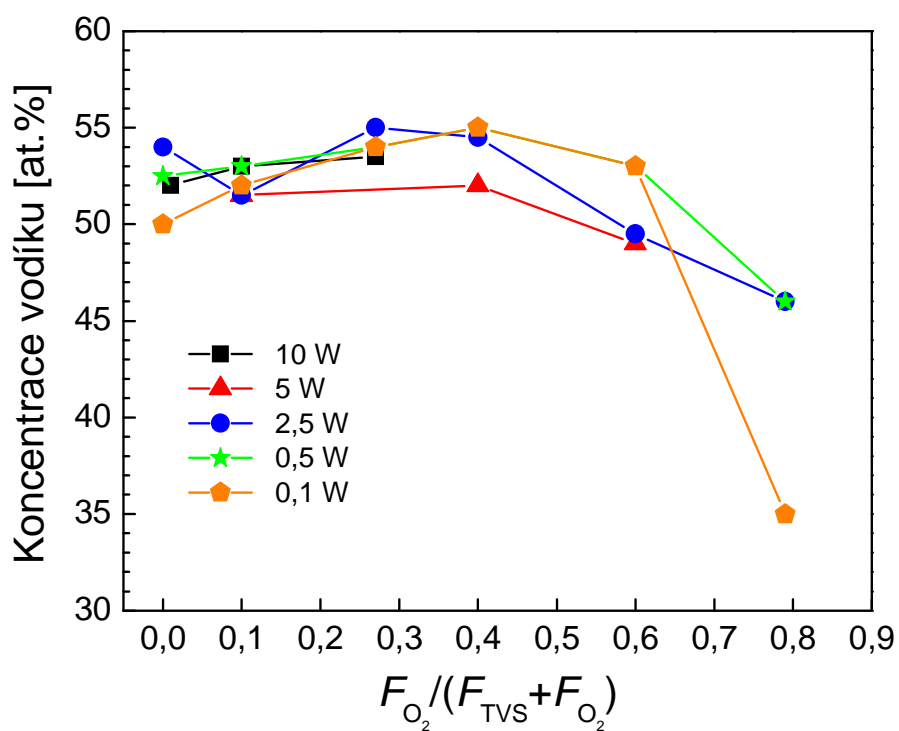
4.1.3 Rutherfordův zpětný rozptyl (RBS)

Obsah prvků v tenkých vrstvách, připravených plazmovou polymerací, byl stanoven pomocí RBS a ERDA metod. Poměr obsahu atomů uhlíku ke křemíku (charakterizuje organicko-anorganický charakter plazmového polymeru) se zvýšil asi ze 3 při nejnižším výkonu 0,1 W na téměř 8 při nejvyšším měřeném výkonu 10 W, jak je možno vidět na obr. 30. Na koncentraci atomů křemíku a uhlíku nemá vliv velikost průtoku kyslíku při depozici. Menší obsah atomů uhlíku zabudovaných ve vrstvách plazmových polymerů při nižším výkonu způsobuje pravděpodobně vysoká produkce těžkých fragmentů, které jsou nereaktivní nebo jen mírně reaktivní a jsou vyčerpávány z plazmového reaktora bez přispění k růstu vrstvy. Zatímco při vyšším výkonu (10 W) jsou těžší částice fragmentovány do malých molekul obsahující atomy uhlíku a vysoce reaktivní biradikály ($\cdot\text{C}\equiv\text{C}\cdot$) a monoradikály ($\text{HC}\equiv\text{C}\cdot$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}\cdot$), které tak tvoří plazmovou polymer síť s vysokým obsahem atomů uhlíku. Poměr C/Si při vyšším výkonu dosáhne téměř hodnoty 8, která odpovídá přibližně hodnotě v molekulách monomeru. Na koncentraci atomů vodíků, která se pohybovala kolem 53 at.%, neměl vliv měnící se efektivní výkon, ale významně byla snížena na 46 at.% (0,5 W, 2,5 W) a 35 at.% (0,1 W) pro nejvyšší průtok kyslíku 79 % (obr. 31).

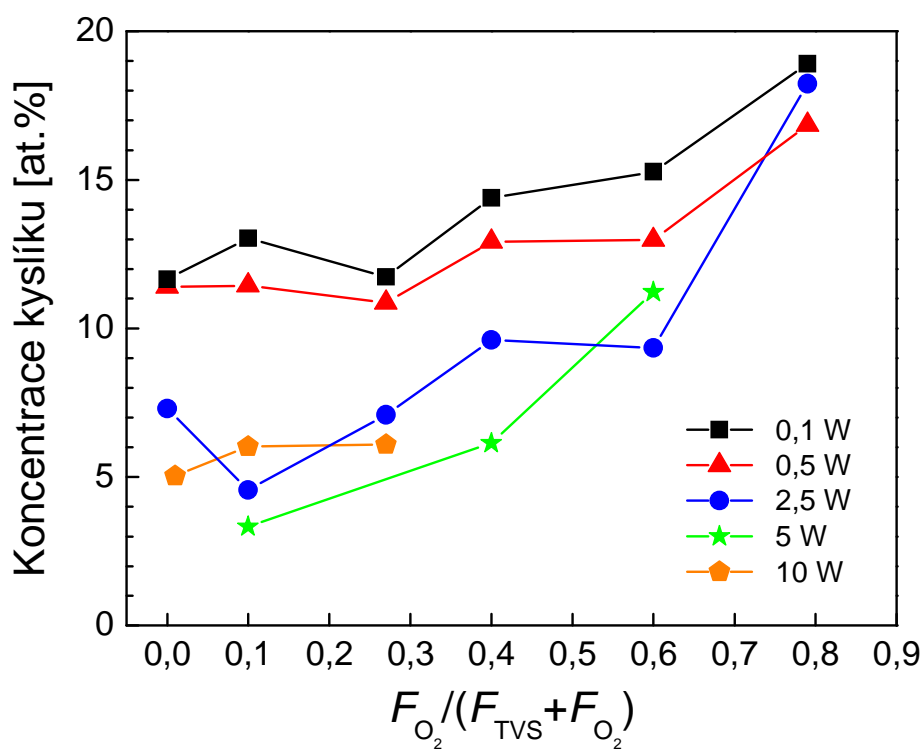
Z obr. 32 je jasně patrné zvyšování koncentrace kyslíku v plazmových polymerních vrstvách v závislosti se zvýšením průtoku kyslíku při depozici. I když molekula tetraethylsilanu (TVS) neobsahuje žádné atomy kyslíku, tak při 0 % průtoku kyslíku jsou ve vrstvách začleněny atomy kyslíku a to až 12 at.% při nižším výkonu (obr. 32). Přítomnost atomů kyslíku pravděpodobně způsobila předúprava v kyslíkovém plazmatu, při které se nejspíše kyslík adsorboval do stěn reaktoru. Zbytkový kyslík byl pak při depozici desorbován ze stěn reaktoru a začlenil se do plazmového polymeru. Odhadovaná rychlost desorpce kyslíku ze stěn reaktoru je menší jak 0,02 sccm. Výsledky z elementární analýzy odhalily, že zbytkový kyslík byl účinněji zabudován do plazmového polymeru při nižších výkonech a to hlavně z důvodu vysoké afinity kyslíku.



obr. 30: organicko-anorganický charakter plazmového polymeru v závislosti na výkonu pro různé průtoky kyslíku



obr. 31: závislost koncentrace vodíku na průtoku kyslíku pro různé výkony

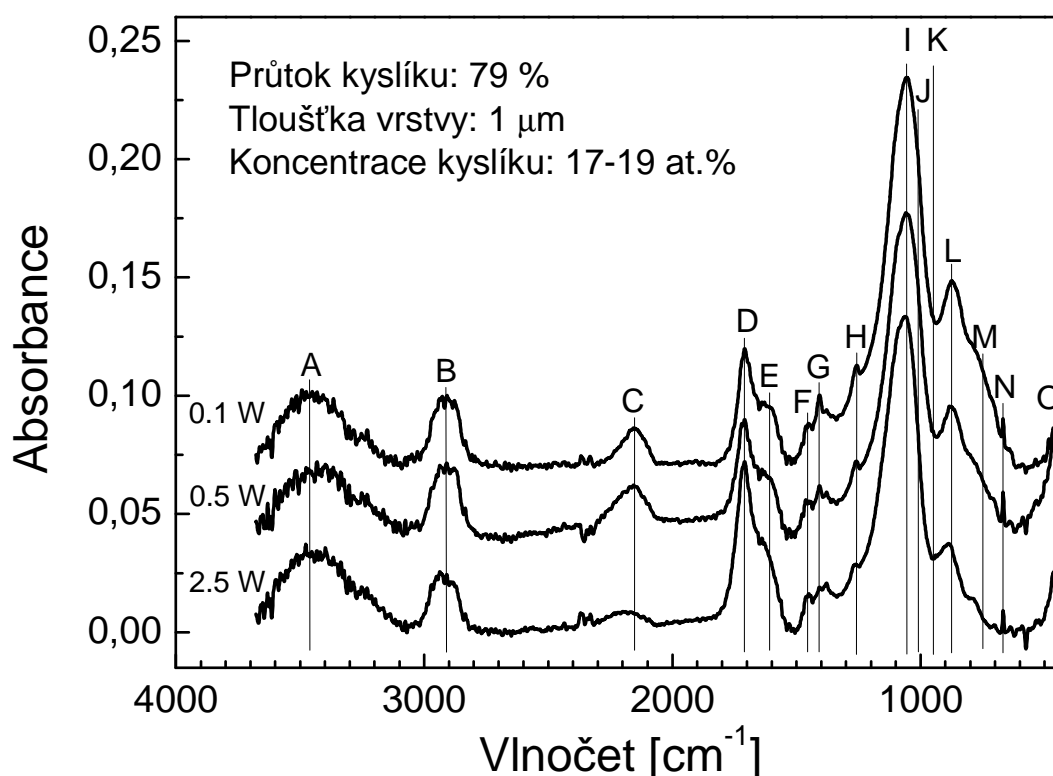


obr. 32: závislost koncentrace kyslíku v tenké vrstvě na průtoku kyslíku pro různé výkony

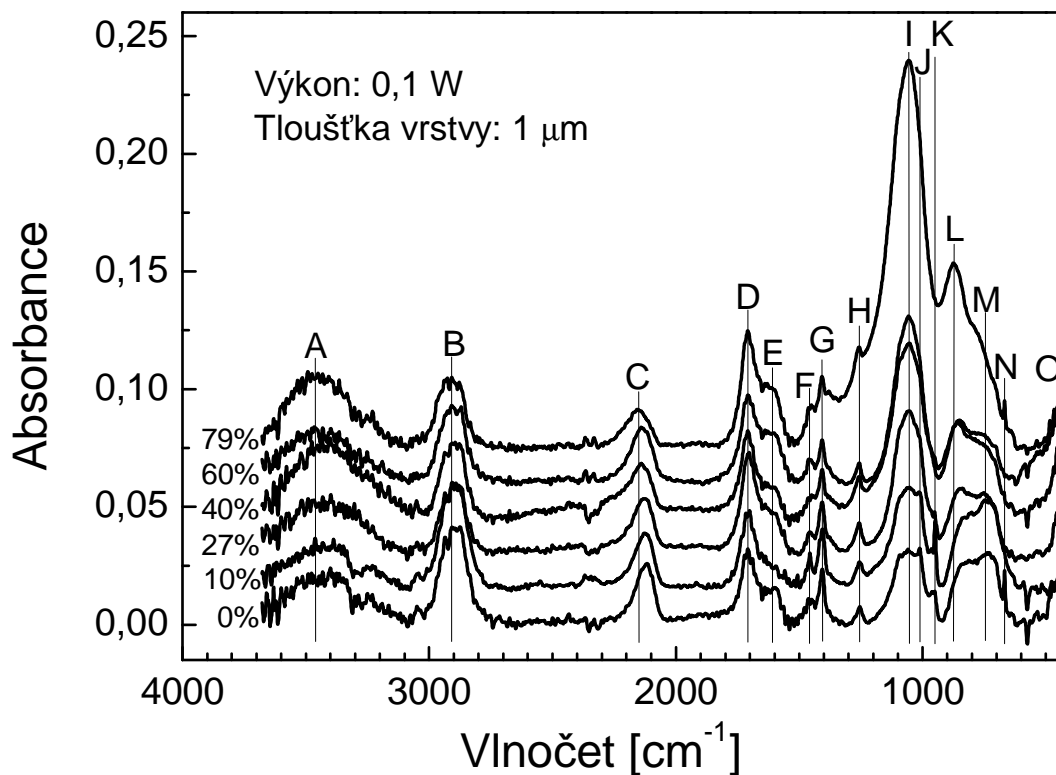
4.1.4 Infračervená spektroskopie (FTIR)

Přiřazení IR absorpčních pásů je shrnuto v tabulce 3, a vlnočet signalizuje pozici pásového maxima, které se liší pro skupiny v závislosti na depozičních podmínkách. U absorpčních pásů C, H, L, a M, které byly přiřazeny k funkčním skupinám obsahující atomy křemíku, bylo pozorováno jejich snižování se zvyšujícím se výkonem (obr. 33), což odpovídá zvyšování poměru C/Si s rostoucím výkonem u RBS spektra. Množství vinylových skupin zabudovaných ve vrstvě se snižovalo s rostoucím výkonem, jak naznačuje snížení absorpčních pásů E, J, G a K. Ačkoli koncentrace kyslíku pro různé výkony u nejvyššího průtoku kyslíku (79 %) byla téměř stejná, tak se atomy kyslíku přednostně začleňovaly s rostoucím výkonem do skupin hydroxyly a karbonylu na úkor Si–O–C skupin.

Absorpční pásy A, D, I, L, a O odpovídaly funkčním skupinám obsahující kyslík (OH, C=O, Si–O–C, a Si–O) a jejich intenzita a plocha absorpce se příslušně zvyšovala s rostoucím průtokem kyslíku (obr. 34), což odpovídá zvyšování koncentrace kyslíku v plazmovém polymeru v RBS spektru. Intenzita a plocha absorpčního pásu funkčních skupin CH₂ (B a F), Si–H (C a N) a Si–C (M) se snižovala s rostoucím průtokem kyslíku. Absorpční pásy, které odpovídají vinyl skupinám (E, G, J, a K) se jen mírně snížily se zvýšeným průtokem kyslíku.



obr. 34: absorpční spektra vrstev o tloušťce 1 μm při průtoku kyslíku 79 % pro různé výkony



obr. 34: IR spektrum plazmového polymeru deponovaných při výkonu 0,1 W a při různých průtocích kyslíku

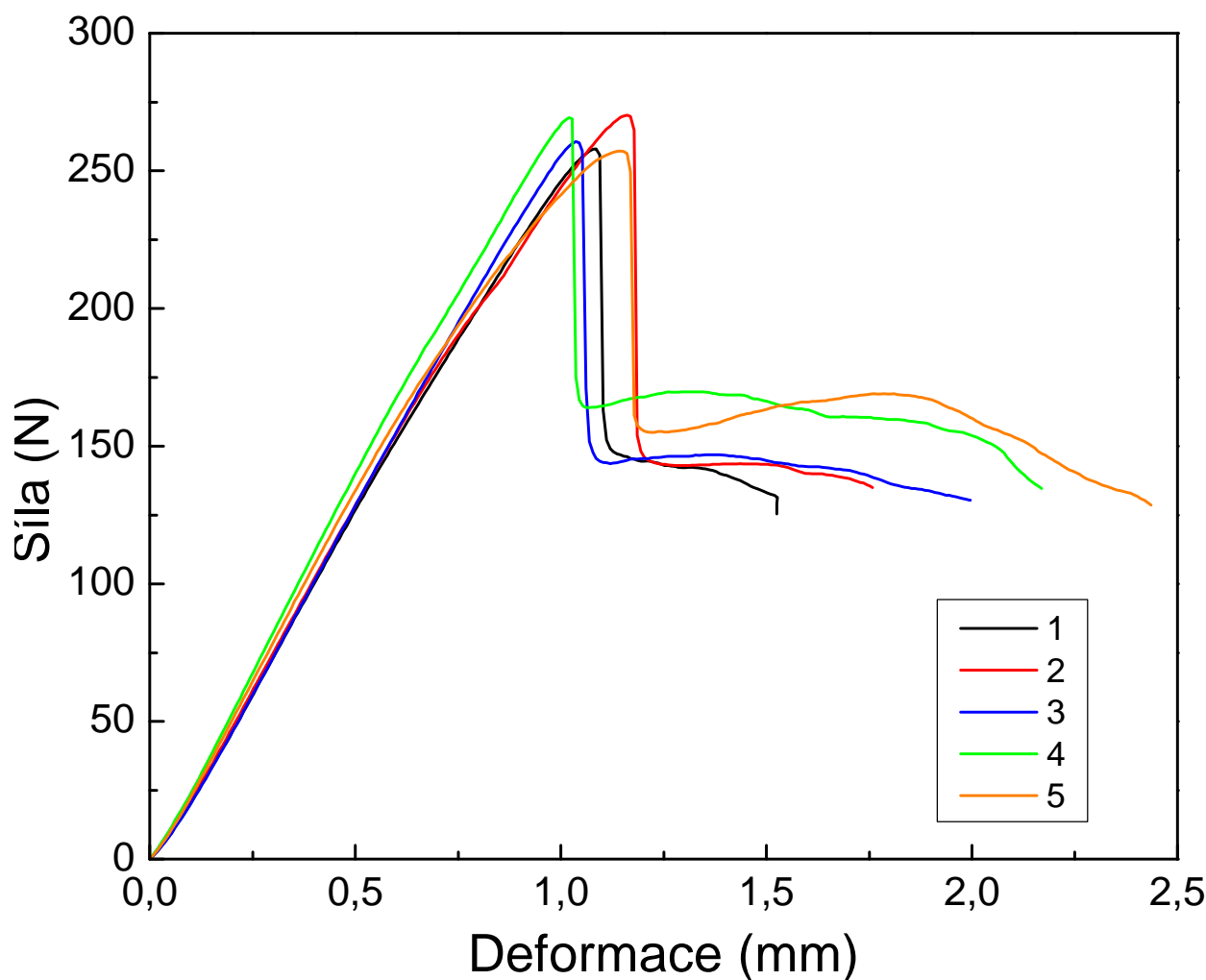
Tab. 3: Přiřazení absorpčního pásu

Absorpční pás	Vlnověet [cm ⁻¹]	Přiřazení
A	3461	O–H valenční vibrace
B	2921 – 2894	CH ₂ valenční vibrace
C	2194 – 2116	Si–H valenční vibrace
D	1708	C=O valenční vibrace
E	1608	C=C valenční vibrace ve vinylu
F	1457	CH ₂ deformační vibrace
G	1408	CH ₂ deformační vibrace ve vinylu
H	1266 – 1257	CH ₂ kývavá vibrace v Si–CH ₂ –R
I	1067 – 1056	Si–O–C valenční vibrace
J	1010	=CH kývavá vibrace ve vinylu

4.2.1 Neupravená skleněná vlákna

Obr. 36 ukazuje tahové křivky vzorků, pro jejichž výrobu byla použita čistá vlákna vyrobená roku 2008, povrchově upravená pouze čistou vodou bez přídavku funkčních organosilanových činidel. U těchto vláken by nemělo dojít k chemickému provázání povrchu vláken s matricí, adheze by měla být způsobena pouze vzájemným třením mezi oběma materiály.

Střední hodnota maximální síly vztažené k výšce polymerního disku (obr. 35) je v tomto případě 53 N/mm (tab. 4) , což je sice méně než polovina hodnoty naměřené u komerčně povrchově upravených vláken, ovšem pořád je to relativně vysoké číslo. Tento výsledek vypovídá o tom, že k určité chemické reakci mezi povrchem vláken a polymerní matricí došlo i v tomto případě. Je to způsobeno pravděpodobně vodou použitou pro úpravu vláken, která byla znečištěna organosilanovým činidlem.



Obr. 36: tahové křivky vzorků připravených z vláken bez povrchové úpravy

Tab. 4: maximální síly a pevnosti povrchově neupravených vláken

č. vzorku	h (mm)	F (N)	F/h (N/mm)	σ (MPa)
1	5,02	257	51	18,1
2	4,91	269	59	19,4
3	4,98	259	52	18,4
4	5,11	269	53	18,6
5	4,89	257	53	18,6
průměr:		262	53	18,6

h výška polymerního disku

F síla potřebná k vytržení svazku vláken z polymerního disku

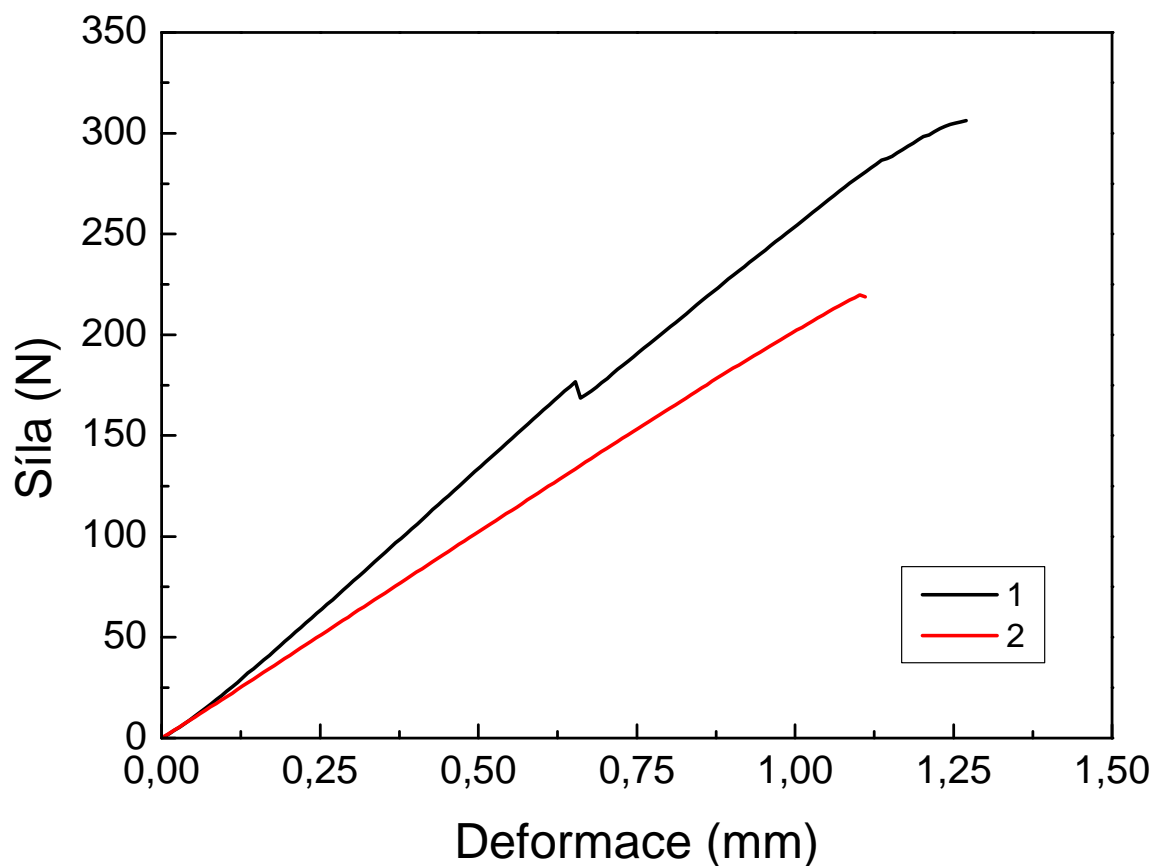
F/h síla vztažená k výšce polymerního disku

σ orientační hodnota smykového napětí na rozhraní vlákno/polymer

4.2.2 Plazmaticky upravená vlákna – série 1

První série byla plazmaticky upravená podle postupu A (kapitola 3.2.4). Depozice trvala 4,5 minuty při pulzním režimu 1:99 (0,5 W), průtok monomeru TVS byl nastaven na 2 sccm (skutečný průtok cca 0,16 sccm) a průtok kyslíku na 0,6 sccm (procentuální koncentrace průtoku kyslíku při depozici: 79 %). Na obr. 37 jsou znázorněny tahové křivky vzorků první série. Hodnota síly vztažené k výšce polymerního disku na mezi pevnosti je 59 N/mm u vzorku č. 1 a 44 N/mm u vzorku č. 2 (tab. 5).

U vzorku č. 1 došlo při síle 175 N k prasknutí plochého polymerního tělíška v horní čelisti zkušebního zařízení, což se na tahové křivce projevilo mírným poklesem síly. Test potom pokračoval v předchozím trendu. Tahová křivka vzorku č. 2 má viditelně menší směrnici ve srovnání se směrnicí vzorku č. 1 i se směrnicemi vzorků v ostatních depozičních sériích. Hodnota síly na mezi pevnosti je u tohoto vzorku také velice nízká. Mohlo by to být způsobeno neopatrnou manipulací se svazkem v době po depozici plazmového polymeru, nebo při samotné přípravě vzorku kompozitu.



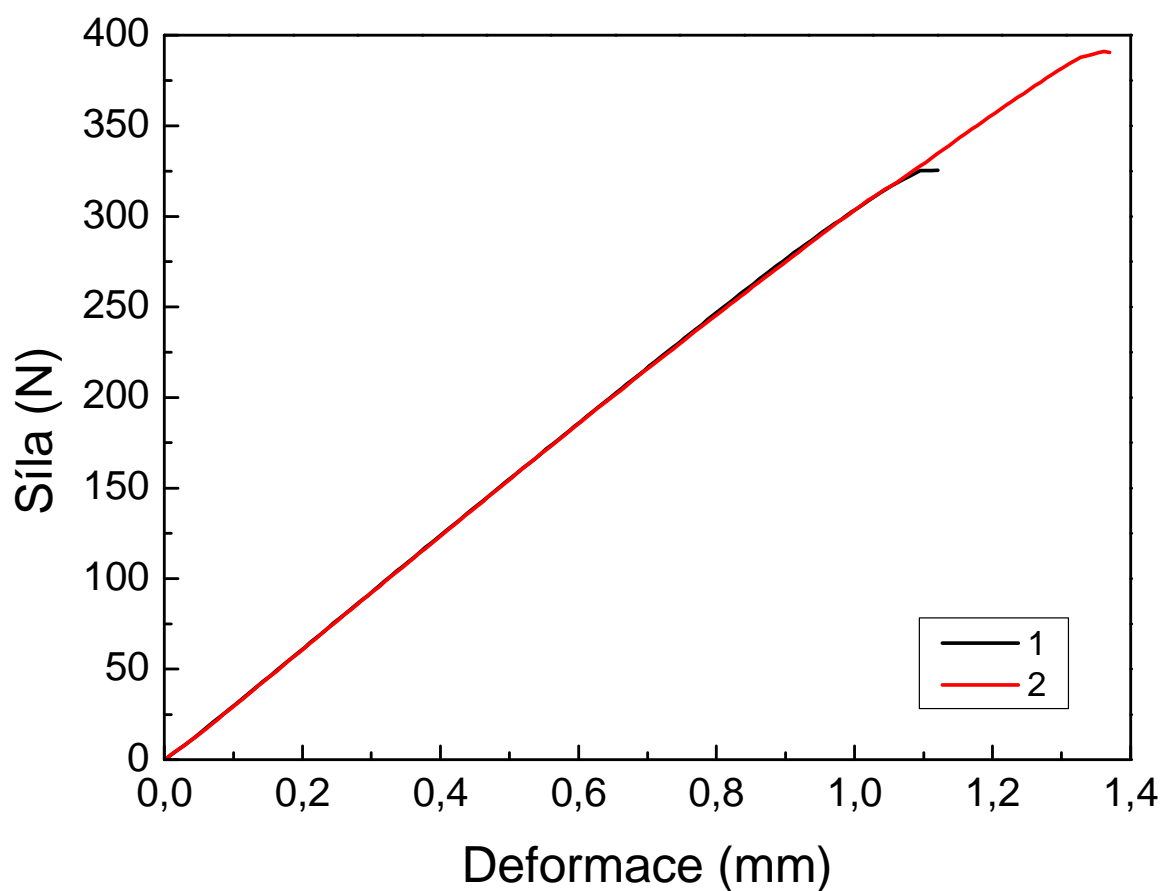
Obr. 37: tahové křivky vzorků vyrobených z vláken ze série 1

Tab. 5: maximální síly a pevnosti povrchově upravených vláken z první série

č. vzorku	h (mm)	F (N)	F/h (N/mm)	σ (MPa)
1	5,20	306	59	20,8
2	5,06	221	44	15,4

4.2.3 Plazmaticky upravená vlákna – série 2

Druhá série byla plazmaticky upravená také podle postupu A, ale doba depozice byla prodloužena na 30 minut. Depozice probíhala při pulzním režimu 1:99 (0,5 W), průtok monomeru TVS byl nastaven na 2 sccm (skutečný průtok cca 0,16 sccm) a průtok kyslíku na 0,6 sccm (procentuální koncentrace průtoku kyslíku při depozici: 79 %). Na obr. 38 jsou znázorněny tahové křivky vzorků druhé série. Hodnota síly vztažená k výšce polymerního disku na mezi pevnosti je 62 N/mm u vzorku č. 1 a 72 N/mm u vzorku č. 2 (tab. 6).



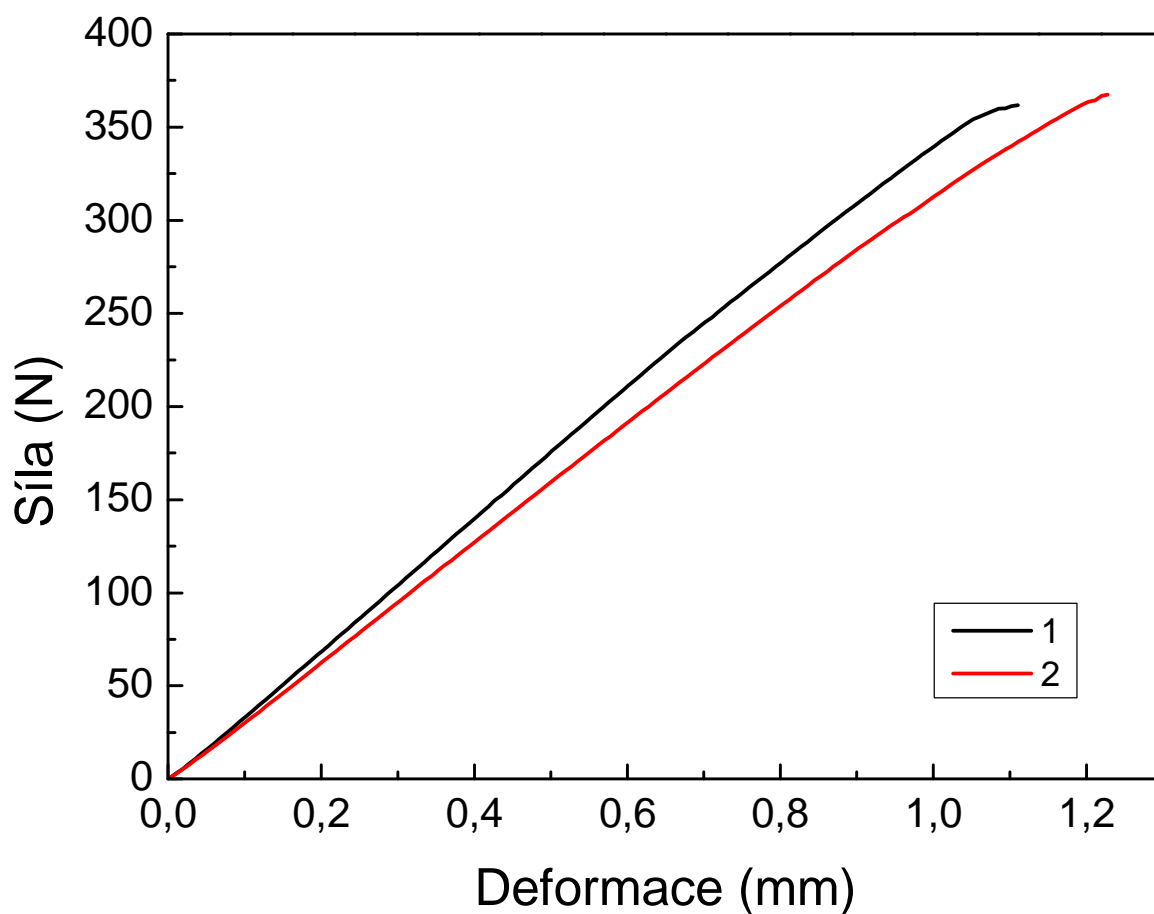
Obr. 38: tahové křivky vzorků vyrobených z vláken ze série 2

Tab. 6: maximální síly a pevnosti povrchově upravených vláken z druhé série

č. vzorku	h (mm)	F (N)	F/h (N/mm)	σ (MPa)
1	5,23	325	62	22,0
2	5,45	391	72	25,4

4.2.4 Plazmaticky upravená vlákna – série 3

Třetí série byla plazmaticky upravená podle postupu B (kapitola 3.2.4), u kterého bylo vypuštěno čištění reaktoru argonovým plazmatem. Depozice trvala 30 minut při pulzním režimu 1:99 (0,5 W), průtok monomeru TVS byl nastaven na 2 sccm (skutečný průtok cca 0,16 sccm) a průtok kyslíku na 0,6 sccm (procentuální koncentrace průtoku kyslíku při depozici: 79 %). Na obr. 39 jsou znázorněny tahové křivky vzorků třetí série. Hodnota síly vztažené k výšce polymerního disku na mezi pevnosti je 71 N/mm u vzorku č. 1 a 73 N/mm u vzorku č. 2 (tab. 7).



Obr. 39: tahové křivky vzorků vyrobených z vláken ze série 3

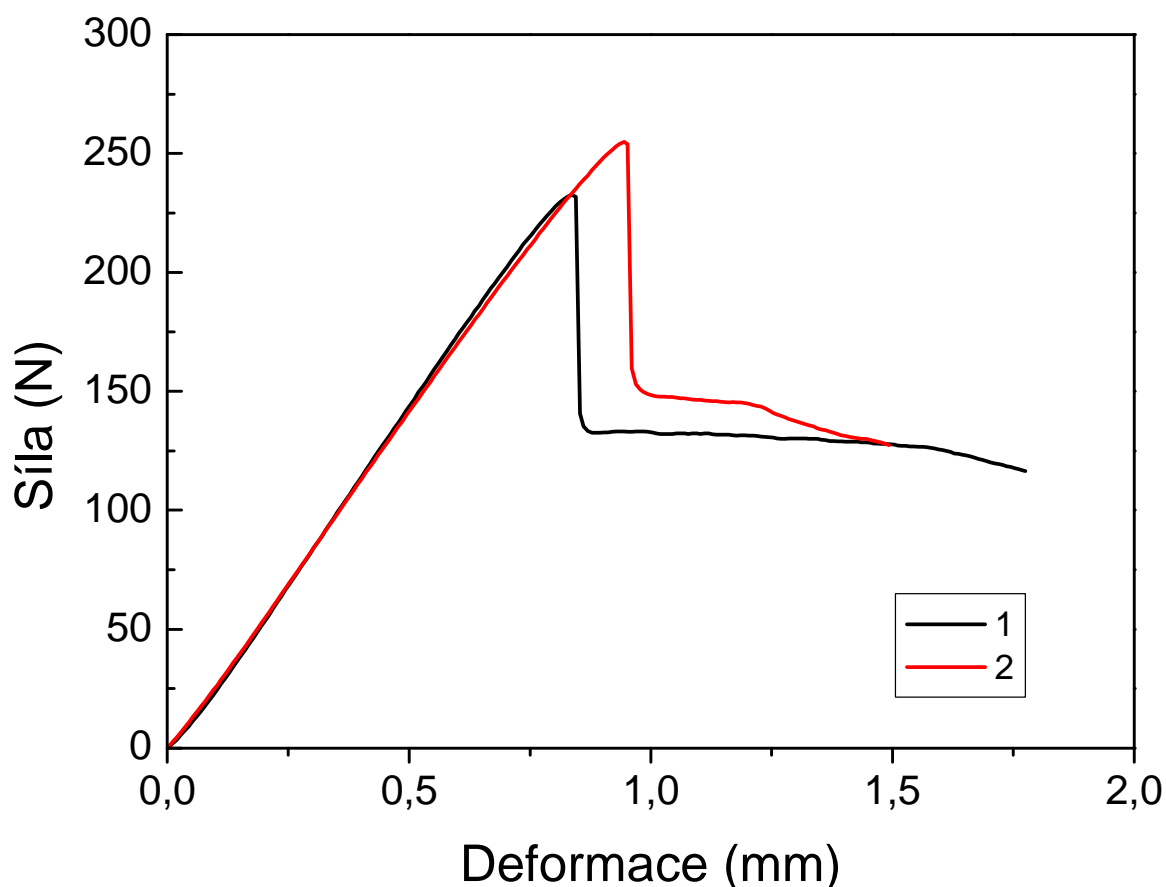
Tab. 7: maximální síly a pevnosti povrchově upravených vláken z třetí série

č. vzorku	h (mm)	F (N)	F/h (N/mm)	σ (MPa)
1	5,10	362	71	25,1
2	5,04	369	73	25,9

4.2.5 Plazmaticky upravená vlákna – série 4

Čtvrtá série byla plazmaticky upravená podle postupu C (kapitola 3.2.4), u kterého bylo také vypuštěno čištění reaktoru argonovým plazmatem a na kyslíkovou předúpravu přímo navazovala depozice bez vypnutí výboje. Depozice trvala 10 minut při pulzním režimu 1:1 (25 W), průtok monomeru TVS byl nastaven na 7 sccm (skutečný průtok cca 0,56 sccm) a průtok kyslíku na 5 sccm (procentuální koncentrace průtoku kyslíku při depozici: 90 %).

Průběh tahových křivek vzorků této série (obr. 40) je velice podobný tahovým křivkám vzorků vyrobených z vláken bez povrchové úpravy (obr. 36). Dokonce zde došlo k mírnému poklesu maximální síly ve srovnání s neupravenými vlákny. Hodnota síly vztažené k výšce polymerního disku na mezi pevnosti je 46 N/mm u vzorku č. 1 a 50 N/mm u vzorku č. 2 (tab. 8).



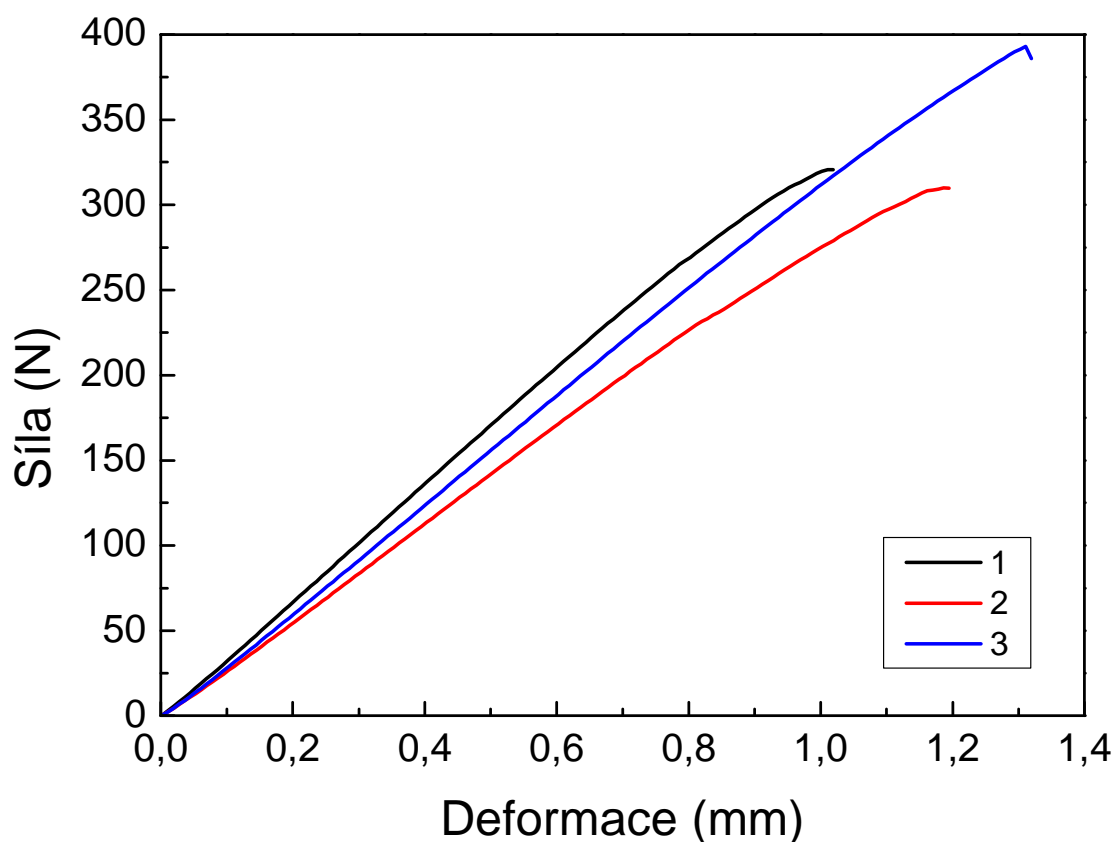
Obr. 40: tahové křivky vzorků vyrobených z vláken ze série 4

Tab. 8: maximální síly a pevnosti povrchově upravených vláken ze čtvrté série

č. vzorku	h (mm)	F (N)	F/h (N/mm)	σ (MPa)
1	5,03	232	46	16,3
2	5,09	255	50	17,7

4.2.6 Plazmaticky upravená vlákna – série 5

Poslední série byla plazmaticky upravená podle postupu B (kapitola 3.2.4), u kterého bylo vypuštěno čištění reaktoru argonovým plazmatem. Tento postup byl ještě mírně modifikován. Po depozici se nechal vzorek ještě 15 minut proplachovat monomerem a kyslíkem, a vzorek se nechal pod argonem do druhého dne. Depozice trvala 30 minut při pulzním režimu 1:99 (0,5 W), průtok monomeru TVS byl nastaven na 2 sccm (skutečný průtok cca 0,16 sccm) a průtok kyslíku na 0,6 sccm (procentuální koncentrace průtoků kyslíku při depozici: 79 %). Na obr. 41 jsou znázorněny tahové křivky vzorků páté série. Hodnota síly vztažená k výšce polymerního disku na mezi pevnosti je 62 N/mm u vzorku č. 1, 60 N/mm u vzorku č. 2 a 74 N/mm u vzorku č. 3 (tab. 9).



Obr. 41: tahové křivky vzorků vyrobených z vláken ze série 5

Tab. 9: maximální síly a pevnosti povrchově upravených vláken z páté série

č. vzorku	h (mm)	F (N)	F/h (N/mm)	σ (MPa)
1	5,12	320	62	22,1
2	5,14	310	60	21,3
3	5,30	392	74	26,2

5 ZÁVĚR

Cílem práce bylo nalezení vhodného technologického postupu pro přípravu tenké vrstvy plazmového polymeru na svazky skleněných vláken. Jako monomer byl použit tetravinylsilan (TVS) ve směsi s kyslíkem.

Před samotnou depozicí na skleněná vlákna byly připraveny rozsáhlé série depozic na křemíkový substrát, které sloužily k podrobné analýze tenkých vrstev plazmového polymeru. Pomocí elipsometrie byla zjištěná rychlost depozice, která je nezbytně nutná pro přípravu vrstev s definovanou tloušťkou, pro různé depoziční podmínky. K stanovení atomárního složení připravené vrstvy posloužila metoda RBS (Rutherfordův zpětný rozptyl) a infračervená spektroskopie (FTIR), která také určila funkční skupiny zabudované v plazmovém polymeru. K zjištění morfologie povrchu tenké vrstvy byl využit mikroskop atomárních sil (AFM).

Po dostatečném prozkoumání chemických a fyzikálních vlastností plazmového polymeru byla aparatura přestavěna na depozici skleněných vláken. Pro uchycení svazku skleněných vláken bylo vyvinuto speciální držadlo ze skla, na které se svazek napnul a mohl se tak vložit do aparatury. Celkem bylo připraveno pět sérií po třech plazmaticky upravených svazcích skleněných vláken. Mezi sériemi se často modifikoval postup, protože průběžné výsledky nedosahovaly požadovaných cílů. Pro zjištění velikosti adheze skleněných vláken k polymerní matici, vyvinul kolega Pavel Janeček postup k přípravě disku z nenasyčené polyesterové pryskyřice, kterým uprostřed procházel testovaný svazek skleněných vláken. Na univerzálním zkušebním zařízení Zwick pak testoval sílu potřebnou k odtržení disku ze svazku skleněných vláken. Maximální průměrná síla pro svazky neupravených vláken byla 53 N/mm (síla podělená tloušťkou disku). I když se mezi sériemi vylepšoval postup depozice, tak hodnota síly na mezi pevnosti byla u nejlepších vzorků jen něco málo přes 70 N/mm, což je zvýšení asi jen něco přes 30 %. Naším cílem bylo se dostat nad komerčně upravená vlákna (úprava P 707), které však dosahovaly síly na mezi pevnosti až nad 120 N/mm. Jeden z možných důvodů neúspěchu, na který poukázala konfokální mikroskopie, byla přítomnost organosilanových činidel na neupravených vláknech, která se tam dostala pravděpodobně ze znečištěné vody použité při úpravě vláken.

Při depozici v plazmatu hraje důležitou roli velké množství veličin, a proto je možné při zvládnuté technologii připravit široké spektrum vrstev šitých přímo na míru dané potřebě. Mně se sice úplně nepodařilo připravit vrstvu požadovaných vlastností, ale výzkum na řízené mezifázi stále pokračuje a věřím, že tato metoda má velkou budoucnost.

SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] Aubrecht, V.: *Fyzika a diagnostika plazmatu*, Brno: 2006.
- [2] Čech, V.: *Tenké polymerní vrstvy a povrchy polymerů: Přednáška pro 3. ročník oboru chemie materiálů*
- [3] Boušek, J., Šandera, J.: *Elektrovakuové přístroje a technika nízkých teplot*, BRNO: 2003, ISBN: MEL108.
- [4] Grozowski Janusz: *Technika vysokého vakuu*, SNTL, Praha 1981
- [5] Inagaki, N.: *Plasma Surface Modification and Plasma Polymerization*, Lancaster: Technomic Publishing Company, 1996.
- [6] Os van, M.T.: *Surface modification by plasma polymerization: film deposition, tailoring of surface properties and biocompatibility*. thesis, 2000.
- [7] Yasuda, H.: *Plasma polymerization*, Academic Press Inc., New York 1985.
- [8] Tompkins H. G., Irene E. A.: *Handbook of Ellipsometry*, Heidelberg: Springer-Verlag GmbH & Co. KG, 2005. 870 p. ISBN 3-540-22293-6.
- [9] Horák, M., Papoušek, D.: *Infračervená spektra a struktura molekul*, Academia, Praha 1976.
- [10] Mackova, A., Perina, V., Stryhal, Z., Pavlik, J., Svec, M., Quede, A., Supiot, P., Borvon, G., Granier, A., Raynaud, P.: *The combined study of the organosilicon films by RBS, ERDA and AFM analytical methods obtained from PECVD and PACVD*, Surface Science 566-568 (2004) 1143-1146.
- [11] Frank, L., Král, J.: *Metody analýzy povrchů; iontové, sondové a speciální metody*, Academia, Praha 2002.
- [12] Kubínek, R., Vůjtek, M., Mašláň, M.: *Mikroskopie skenující sondou*, Univerzita Palackého v Olomouci, Olomouc 2003.
- [13] Sugimoto, Y., Pou, P., Abe, M., Jelinek, P., Perez, R., Morita, S., Custance, O.: *Nature*, 2007, 446 (7131), 64- 67.
- [14] Jančář, J.: *Úvod do materiálového inženýrství polymerních kompozitů*, Brno: VUT, 2003.
- [15] Čech, V.: *Technologie pro povrchové úpravy*, MM průmyslové spektrum, duben 2006, s. 66, kód článku 060444.
- [16] Studýnka, J.: *Depozice plazmových polymerů a analýza jejich optických vlastností: návod k praktiku tenké vrstvy*.

- [17] Trchová, M.: *Metodická příručka pro uživatele FTIR spektrometru*, Spektroskopická společnost Jana Marka Marci, Praha 2000.
- [18] Janeček, P.: *Vliv povrchových úprav skleněných vláken na mechanickou odezvu GF/polyester kompozitu*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2008. 73 s. Vedoucí diplomové práce prof. RNDr. Vladimír Čech, Ph.D.
- [19] Čech, V., Peřina, V., Conte, N., Studýnka, J.: *Physico-chemical properties of plasma-polymerized tetravinylsilane*. Surface and Coating Technology 201 (2007) 5512-5517.
- [20] Čech, V.; Studýnka, J.; Janoš, F.; Peřina, V.: *Influence of oxygen on the chemical structure of plasma polymer films deposited from a mixture of tetravinylsilane and oxygen gas*. Plasma Processes and Polymers, 2007, roč. 4, č. S1, s. 776-780. ISSN: 1612-8850.

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

AC	střídavý proud
AFM	mikroskopie atomárních sil
DC	stejnoseměrný proud
ERDA	detekce odražených atomů
<i>F</i>	síla potřebná k vytržení svazku vláken z polymerního disku
<i>F/h</i>	síla vztažená k výšce polymerního disku
FTIR	infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
<i>h</i>	výška polymerního disku
PAN	polyakrylonitril
PE CVD	depozice z plynné fáze v nízkoteplotním plazmatu
<i>P_{efektivní}</i>	efektivní výkon
<i>P_{total}</i>	celkově dodávaný výkon
RBS	Rutherfordův zpětný rozptyl
RF	radiofrekvence
SPM	rastrovací sondová mikroskopie
STM	rastrovací tunelová mikroskopie
<i>t_{off}</i>	čas (v ms) při vypnutém výboji
<i>t_{on}</i>	čas (v ms) při zapnutém výboji
TVS	tetravinylsilan
UHMW PE	ultra vysoce molekulární polyetylen
UP	nenasycený polyester
VE	vinylester
σ	orientační hodnota smykového napětí na rozhraní vlákno/polymer